

ÉRIE A, N° 566

N° D'ORDRE :

1295.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. H. GUILLEMARD,

Préparateur de Chimie à la Faculté de Médecine.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE SUR LA TAUTOMÉRIE DES DÉRIVÉS
DU CYANOGENÈ.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 6 avril 1908, devant la Commission d'Examen.

MM. LIPPMANN, *Président.*

HALLER, } *Examineurs.*
BOUVEAULT, }

PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,
Quai des Grands-Augustins, 55.

1908



SÉRIE A, N° 366

N° D'ORDRE :

1293.

THÈSES

PRÉSENTÉES

A LA FACULTÉ DES SCIENCES DE PARIS

POUR OBTENIR

LE GRADE DE DOCTEUR ÈS SCIENCES PHYSIQUES,

PAR

M. H. GUILLEMARD,

Préparateur de Chimie à la Faculté de Médecine.

1^{re} THÈSE. — ÉTUDE SUR LA TAUTOMÉRIE DES DÉRIVÉS
DU CYANOGENÈ.

2^e THÈSE. — PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Soutenues le 6 avril 1908, devant la Commission d'Examen.

MM. LIPPMANN, *Président.*
HALLER, *Examineurs.*
BOUVEAULT, }



PARIS,

GAUTHIER-VILLARS, IMPRIMEUR-LIBRAIRE

DU BUREAU DES LONGITUDES, DE L'ÉCOLE POLYTECHNIQUE,

Quai des Grands-Augustins, 55.

1908

FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE PARIS.

	MM.	
Doyen.....	P. APPELL.....	Mécanique rationnelle.
Doyen honoraire.....	G. DARBOUX, Professeur.	Géométrie supérieure.
	L. TROOST..	
Professeurs honoraires.	CH. WOLF.	
	RIBAN.	
	LIPPMANN.....	Physique.
	BOUTY.....	Physique.
	BOUSSINESQ.....	Physique mathématique et Calcul des probabilités.
	PICARD.....	Analyse supérieure et Algèbre sup.
	H. POINCARÉ.....	Astronomie mathématique et Mécanique céleste.
	YVES DELAGE.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	G. BONNIER.....	Botanique.
	DASTRE.....	Physiologie.
	DITTE.....	Chimie.
	GIARD.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés.
	KÖENIGS.....	Mécanique phys. et expérimentale.
	VELAIN.....	Géographie physique.
Professeurs.....	GOURSAT.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	CHATIN.....	Histologie.
	PELLAT.....	Physique.
	HALLER.....	Chimie organique.
	JOANNIS.....	Chimie (Enseignement P. C. N.).
	P. JANET.....	Physique (Enseignement P. C. N.).
	WALLERANT.....	Minéralogie.
	ANDOYER.....	Astronomie physique.
	PAINLEVÉ.....	Mathématiques générales.
	HAUG.....	Géologie.
	TANNERY.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	RAFFY.....	Applicat. de l'Analyse à la Géométrie.
	HOUSSAY.....	Zoologie.
	LE CHATELIER.....	Chimie.
	N.....	Chimie biologique.
	N.....	Zoologie, Anatomie, Physiol. compar.
	N.....	Physique.
	PUISEUX.....	Mécanique et Astronomie.
	LEDUC.....	Physique.
	HADAMARD.....	Calcul différentiel et Calcul intégral.
	MATRUCHOT.....	Botanique.
Professeurs adjoints....	MICHEL.....	Minéralogie.
	DAGUILLON.....	Botanique.
	BOUVEAULT.....	Chimie organique.
	BOREL.....	Théorie des fonctions.
	PRUVOT.....	Anatomie comparée.
	CAULLERY.....	Zoologie, Évolution des êtres organisés
Secrétaire.....	A. GUILLET.	

A

MONSIEUR A. GAUTIER,

MEMBRE DE L'ACADÉMIE DES SCIENCES,
PROFESSEUR A LA FACULTÉ DE MÉDECINE DE PARIS.

Son élève reconnaissant et dévoué,

• H. GUILLEMARD.



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41555827_0040

PREMIÈRE THÈSE.

ÉTUDE

SUR LA

TAUTOMÉRIE DES DÉRIVÉS DU CYANOGENÈ.

INTRODUCTION.

La série des dérivés du cyanogène est parmi celles dont l'étude a été le plus féconde en résultats. Trois noms, ceux de Gay-Lussac, Dumas et A. Gautier, dominent son histoire. C'est en 1815 que Gay-Lussac découvrit le cyanogène et introduisit en Chimie la notion de radical; 15 ans après, Dumas préparait les cyanures alcooliques, et en 1865, M. Gautier obtenait pour la première fois les carbylamines; à côté des dérivés du cyanogène venaient prendre place les dérivés de l'isocyanogène. M. Gautier fit l'étude détaillée des corps de cette série, établit les différences qui les séparent des cyanures de Dumas, fixa leur constitution et en traça une description si complète que l'on n'y a pour ainsi dire rien ajouté depuis son mémorable travail.

L'intérêt de cette découverte consistait sans doute dans la préparation d'une nouvelle série d'isomères; toutefois, cette notion d'*isométrie* était déjà acquise à la Science. C'était d'ailleurs la série du cyanogène qui avait fourni le premier fait de ce genre. Wöhler ayant déterminé en 1823 la composition de l'acide cyanique, Liebig reconnut

l'année suivante que l'acide fulminique présente la même composition et, en 1830, Berzelius créait le mode d'isomérisie pour désigner l'état des corps qui, possédant la même composition, présentent des propriétés différentes. On connaissait en 1865 un grand nombre de substances répondant à cette définition, et les carbylamines vinrent se ranger à côté des nitriles dans la famille des *métamères*.

Toutefois l'étude de ces substances devait aider au développement d'une notion nouvelle, la notion de *tautomérie*. C'est en substituant au métal un radical alcoolique dans le cyanure de potassium que Pelouze, puis Dumas, Malaguti et Leblanc préparaient les cyanures de méthyle et d'éthyle. C'est en opérant la même substitution dans le cyanure d'argent que M. Gautier découvrit les isocyanures. Le cyanure de potassium se comporte donc comme s'il répondait à la formule KCN, tandis que le cyanure d'argent devrait être représenté par la formule AgNC. Or, ces deux corps dérivent tous deux de l'acide cyanhydrique; on conclut que cet acide se comporte comme si, suivant la base qui sert à le saturer, il revêtait l'une des deux formes HCN ou HNC. Mais la question est encore plus complexe; en effet, M. Gautier a reconnu que lorsqu'on fait agir sur un cyanure métallique, tel que le cyanure de potassium, un agent d'alcoylation, tel que les sulfovinates, on obtient un mélange de nitrile et de carbylamine. On admit alors que les cyanures métalliques eux-mêmes n'ont pas de structure fixe et que, suivant les circonstances de la réaction, deux formules différentes doivent leur être appliquées. C'est cette aptitude que possèdent certains corps à réagir sous plusieurs formes différentes qui a fait naître la notion de tautomérie.

J'exposerai rapidement l'histoire de cette question de la tautomérie en insistant particulièrement sur ce qui a trait à l'histoire des dérivés du cyanogène.

Ce mot de tautomérie fut créé par Laar en 1885 ⁽¹⁾. Laar remarque que, si dans l'immense majorité des cas nos formules de constitution expliquent les faits d'isomé-rie, il y a des cas où l'on sait préparer plus d'isomères que n'en prévoit la théorie, et d'autres cas où la théorie prévoit des isomères qu'on ne peut pas obtenir. Le premier ordre d'exception a conduit à admettre une isomé-rie géométrique. Dans les autres cas, plusieurs formules de constitution semblent pouvoir être appliquées *suivant les circonstances* au même corps; c'est ce phénomène que Laar propose de désigner sous le nom de *tautomérie*; les formes tautomères étant celles sous lesquelles la substance considérée est susceptible d'entrer en réaction. C'est ainsi que, en regard de deux séries des nitriles et des carbylami-nes, on ne connaît qu'un acide cyanhydrique qui réu-nit en lui-même les deux formes tautomères HNC et HCN. Tels sont les faits; voyons de quelle manière on les a interprétés.

Baeyer avait remarqué en 1882, dans son travail sur l'indigo ⁽²⁾, que les deux isomères de l'éthylisatine con-duisent à une seule et même isatine, et il avait admis que l'une des deux formes d'isatine est instable et se transforme spontanément dans l'autre. Il avait donné le nom de *pseudoforme* à la substance hypothétique instable, créant ainsi l'hypothèse de la *pseudomé-rie*, et il expliquait l'exis-tence de cette pseudoforme en supposant qu'un atome d'hydrogène est mobile et que sa soudure à un certain groupe d'atomes entraîne la stabilité de la molécule à l'état libre.

Laar objecta à cette théorie que, en fait, des corps tels que l'acide cyanhydrique se présentent, non pas comme possédant une formule fixe (HCN ou HNC), l'autre for-

⁽¹⁾ Ber., 1885, p. 648.

⁽²⁾ Ber., t. XVI, 1886, p. 2188.

mule s'appliquant à une pseudoforme non réalisable, mais bien comme possédant la faculté de réagir suivant les circonstances sous ces deux formes, l'acide cyanhydrique se comportant en présence de potasse, par exemple, comme un nitrile, et en présence d'oxyde d'argent comme une carbylamine; en somme, on ne peut pas admettre comme bonne l'une des formules à l'exclusion de l'autre, puisque, suivant les cas, l'une et l'autre des deux formules doivent servir à interpréter les faits. Aussi Laar substitua-t-il à l'hypothèse de la pseudométrie la *théorie des oscillations*; il admit que dans l'acide cyanhydrique l'atome d'hydrogène occupe une position instable entre les deux atomes de carbone et d'azote, dans les sphères d'attraction desquels il entre alternativement; on conçoit que, suivant les conditions de réaction, il se fixe soit d'un côté, soit de l'autre. Cette hypothèse des oscillations avait d'ailleurs été invoquée, avant Laar, par Kékulé, le fondateur de l'étude de la structure, dès 1872 ⁽¹⁾, pour expliquer la forme unique des dérivés bisubstitués de benzène en positions 1.2 et 1.6.

Dans la série du cyanogène, cette hypothèse devrait d'ailleurs être appliquée, non seulement à l'étude cyanhydrique, mais encore aux cyanures métalliques; on sait, en effet, que le même cyanure donne en général, en présence des agents d'alcoylation, un mélange de nitrile et de carbylamine; il faudrait donc admettre que l'atome métallique y est instable et qu'il oscille entre les atomes de carbone et d'azote pour se fixer sur l'un ou sur l'autre au cours de la réaction.

Du travail de Laar on ne retint guère que le mot de tautomérie qu'il avait créé; quant à l'hypothèse des oscillations, on lui préféra celle de la pseudométrie, sans doute parce qu'on admit difficilement, dans des corps solides

⁽¹⁾ *Liebig's Ann.*, t. CLXII, 1872.

comme l'isatine et les cyanures, cette instabilité de structure qui résulterait de l'oscillation d'un atome par rapport à deux groupements atomiques de la molécule. Ce qui le montre bien, ce sont les nombreux Mémoires dans lesquels les auteurs, en présence de formes tautomères, cherchent à déterminer la structure des formes stables. Je citerai à cet égard les travaux de M. Haller sur les dérivés alcoylés des éthers acétylcyanacétiques ⁽¹⁾; ce savant a montré que ces éthers, auxquels leur mode de synthèse permet d'attri-

CN

buer la formule cétonique $R'CO\overset{\text{CN}}{\underset{\text{CN}}{\text{CH}}} - CO^2R$, donnent par l'intermédiaire de leurs dérivés argentiques des composés

CN

alcoylés de forme énolique $R'COR'' = \overset{\text{CN}}{\underset{\text{CN}}{\text{C}}} - CO^2R$. M. Haller admet que la tautomérisation est due à l'introduction de l'atome d'argent dans la molécule cétonique. Je citerai encore dans le même ordre d'idées les travaux de Claisen ⁽²⁾, Wislicenus ⁽³⁾, Hantzsch ⁽⁴⁾, Knorr ⁽⁵⁾, Bouveault et Bongert ⁽⁶⁾.

C'est à Knorr que nous devons la théorie aujourd'hui généralement adoptée des phénomènes de tautomérisation. Mais déjà, en 1876, Bulterow ⁽⁷⁾, dans son travail sur le diisobutylène, émettait des idées qui ont beaucoup de points communs avec la manière dont on envisage actuellement ces faits. Cet auteur regarde l'acide cyanhydrique comme formé par le mélange de deux molécules HCN et HNC, transformables l'une dans l'autre, l'équilibre du mélange dépendant des conditions de l'expérience.

⁽¹⁾ *Comptes rendus*, t. CXXX, 1900, p. 1221.

⁽²⁾ *Liebig's Ann.*, t. CCXCI, 1896, p. 25.

⁽³⁾ *Liebig's Ann.*, t. CCXCI, 1896, p. 147.

⁽⁴⁾ *Ber.*, t. XXIX, 1896; t. XXXI, 1898; t. XXXII, 1899.

⁽⁵⁾ *Liebig's Ann.*, t. CCCIII, 1898, p. 133.

⁽⁶⁾ *Bull. Soc. chim.*, t. XXVII, 1902, p. 1160.

⁽⁷⁾ *Liebig's Ann.*, t. CLXXXIX, 1876, p. 77.

Cette conception, tombée dans l'oubli, a été reprise par Knorr (1) qui, grâce à l'étude des éthers de l'acide diacétylsuccinique, a donné la preuve expérimentale que certains tautomères peuvent être scindés en deux substances transformables l'une dans l'autre; de telles substances sont appelées *desmotropes* et leur mélange est dit *mélange allélotrope*. Les quantités des corps en équilibre sont très variables; dans certains cas, la quantité de l'un des isomères peut être assez faible pour être négligeable vis-à-vis de l'autre; cette partie du mélange non reconnaissable analytiquement est désignée sous le nom de *pseudoforme*; on voit que la *pseudomérisation* n'est autre chose qu'un cas limite de l'allélotropie.

Des preuves expérimentales nombreuses ont été apportées à l'appui de cette manière de voir et il est certain qu'un grand nombre de substances tautomères sont susceptibles d'être dédoublées en isomères desmotropes. Je citerai encore à cet égard les travaux de M. Haller sur le méthylcyanocamphre (2) qui se laisse dédoubler dans les deux formes tautomères



il faut encore citer à cet égard les travaux de Claisen (3) sur le tribenzoylméthane, de Wislicenus (4) sur l'éther formylphénylacétique, et surtout de Hantzsch (5) sur le nitrophénylméthane. Mais dans la très grande majorité des cas on ne connaît pas les isomères desmotropes à l'état libre, et, comme c'est le cas pour l'acide cyanhydrique, on

(1) *Liebig's Ann.*, t. CCCVI, 1899, p. 344.

(2) *Comptes rendus*, t. CXVIII, p. 690.

(3) *Liebig's Ann.*, t. CCXCI, 1896, p. 25.

(4) *Liebig's Ann.*, t. CCXCI, 1896, p. 147.

(5) *Ber.*, t. XXXII, 1899, p. 575.

ne les a réalisés que sous forme de dérivés (nitriles et carbylamines). Knorr réserve le nom de *tautomères* à ces substances non actuellement dédoublables en isomères desmotropes, et il les considère comme des mélanges allélotropes.

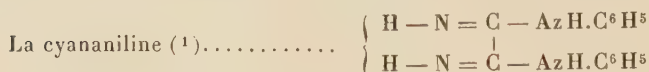
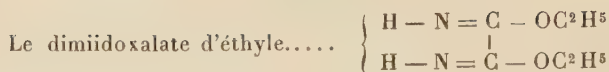
En somme, pour ce qui concerne les dérivés du cyanogène, nous sommes conduits à admettre que l'acide cyanhydrique est un mélange allélotrope des deux isomères desmotropes HCN et HNC. Les cyanures métalliques eux-mêmes seraient formés d'un mélange de molécules appartenant aux deux types MCN et MNC.

Cette manière de voir qui paraît aujourd'hui généralement adoptée a été, dans ces dernières années, battue en brèche par Nef dans une série de Mémoires importants qu'il a consacrés à l'étude des propriétés du carbone divalent et en particulier à la chimie des dérivés de l'isocyanogène ⁽¹⁾. Nef soutient, à l'aide de faits nombreux, cette opinion que l'acide cyanhydrique et ses sels sont des dérivés de l'isocyanogène. Que l'acide cyanhydrique soit en réalité un acide isocyanhydrique, cela résulte pour lui des faits suivants. L'analogie est complète entre l'acide prussique et ses sels d'une part et l'acide fulminique et ses sels d'autre part; or, ces derniers sont certainement des dérivés de l'isocyanogène, l'acide fulminique ayant pour formule $\text{OH} - \text{N} = \text{C}$; c'est à la présence du carbone bivalent dans leur molécule que ces corps doivent leur ressemblance. C'est grâce à la présence de ce carbone bivalent que Nef a pu préparer les corps suivants :

Le cyanimidocarbonate d'éthyle. $\text{H} - \text{N} = \text{C} \begin{cases} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{CN} \end{cases}$

L'imidocarbonate d'éthyle. . . . $\text{H} - \text{N} = \text{C} \begin{cases} \text{OC}^2\text{H}^5 \\ \text{OC}^2\text{H}^5 \end{cases}$

(¹) *Liebig's Ann.*, t. CCLXX, p. 267-335; t. CCLXXX, p. 291-342; t. CCLXXXVII, p. 265-359.

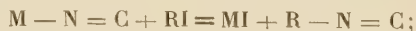


Nef rappelle également que le chlorhydrate d'acide cyanhydrique a pour formule $(\text{HNC})^2.3\text{HCl}$, formule identique à celle que présentent les chlorhydrates des carbylamines $(\text{RNC})^2.3\text{HCl}$.

Si l'on admet cette constitution de l'acide cyanhydrique, les cyanures doivent être également considérés comme des dérivés de l'isocyanogène et Nef s'est attaché à apporter à l'appui de cette thèse un grand nombre de faits. Il rejette, comme inadmissible, la liaison directe du métal au carbone; il explique par la présence d'un atome bivalent dans sa molécule la grande aptitude à réagir que présente le cyanure de potassium dont certaines réactions ne s'expliquent que dans cette hypothèse; celle par exemple du chlorure de cyanogène en présence de l'alcool



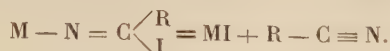
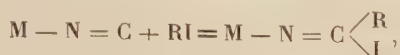
Dès lors l'action des iodures alcooliques sur les cyanures s'explique de la façon suivante: ou bien il y a remplacement du métal par un radical alcoolique et c'est une carbylamine qui prend naissance,



ou bien, grâce à la présence du carbone bivalent qui en fait une molécule non saturée, le cyanure métallique fixe l'iodure alcoolique pour former une combinaison instable

(1) *Liebig's Annalen*, t. CCLXXXVII, p. 265.

qui se détruit en donnant un nitrile :



Avec certains métaux et dans certaines conditions d'ailleurs indéterminées, l'un et l'autre de ces deux modes de réagir prédomine sur l'autre et donne le sens de la réaction.

Remarquons que, dans cette hypothèse, il n'est plus question de tautométrie, c'est-à-dire d'instabilité moléculaire; les cyanures, en particulier, sont des groupements moléculaires stables dérivés de l'isocyanogène; il en est de même des nitriles et des carbylamines, et, si ces deux isomères dérivent du même cyanure dans la même réaction, c'est en vertu de deux modes de réagir différents. On voit qu'en substituant à la notion d'instabilité moléculaire celle de variabilité de réaction, Nef ramène les phénomènes de tautométrie à de simples phénomènes d'isométrie.

J'ai pensé qu'une étude précise des réactions d'alcoylation des cyanures métalliques permettrait, sinon de trancher la question, du moins d'apporter des arguments nouveaux à l'appui de l'une des théories dont je viens de résumer les grandes lignes. C'est cette étude que j'ai entreprise et je me propose d'exposer ici les résultats auxquels elle m'a conduit.

Il a fallu tout d'abord instituer un ensemble de méthodes analytiques permettant de doser les nitriles et les carbylamines soit isolément, soit dans un mélange plus ou moins complexe; je décrirai d'abord ces méthodes. Leur recherche m'a conduit à mettre en évidence un certain nombre de propriétés nouvelles des carbylamines; je les exposerai chemin faisant.

Pour la facilité de l'exposition j'ai divisé le présent travail en quatre Chapitres :

- I. Méthodes analytiques.
- II. Conditions de stabilité des carbylamines. *
- III. Recherches sur l'alcoylation des cyanures métalliques.
- IV. Thermochimie des carbylamines.

Je prie mon savant maître, M. le professeur Armand Gautier, de recevoir ici l'hommage de ma sincère reconnaissance pour la bienveillance avec laquelle il a soutenu mes efforts et m'a guidé dans mes recherches. J'adresse également mes remerciements à M. le professeur Haller pour les conseils qu'il a bien voulu me donner.

CHAPITRE I.

Méthodes analytiques.

Pour instituer et contrôler les méthodes de dosage, j'ai dû me procurer à l'état de pureté les nitriles et les carbylamines.

Deux réactions donnent naissance aux carbylamines, celle du cyanure d'argent sur les iodures alcooliques (A. Gautier) et celle du chloroforme sur les amines primaires en présence de la potasse (Hofmann). La première donne avec le rendement théorique les carbylamines acycliques ; elle s'applique également à la préparation des carbylamines cycliques dans lesquelles le radical $\text{—N}=\text{C}$ est fixé sur une chaîne latérale, mais elle ne permet pas de fixer ce radical sur le noyau benzénique. La réaction d'Hofmann ne donne aucun rendement dans la série acyclique, où elle ne saurait constituer qu'un moyen de diagnose des amines primaires ; dans la série cyclique, elle permet d'obtenir, avec un faible rendement et difficilement à l'état de pureté, les carbylamines dont le groupement fonctionnel est fixé sur le noyau. Je me suis

toujours adressé au procédé de préparation indiqué par M. Gautier. Au point de vue de la pureté du produit obtenu, M. Gautier avait déjà remarqué que, parfois, au bout d'un certain temps, les carbylamines se colorent en jaune. J'ai moi-même observé le fait et vu se développer au bout d'un temps variable, sur certains échantillons, une coloration pouvant aller jusqu'au rouge. Préoccupé surtout, au point de vue analytique, de la pureté du corps, j'ai cherché la raison de ce phénomène. Il ne s'agit pas là d'une oxydation spontanée en présence de l'oxygène de l'air; le phénomène se produit même en présence d'un gaz inerte et l'expérience directe m'a montré que l'éthylcarbylamine n'absorbe pas l'oxygène à la température ordinaire; cette absorption ne se produit nettement qu'à partir de 100° (¹). Il m'a paru que l'on pouvait en revanche incriminer la polymérisation spontanée, et avec d'autant plus de raison que j'avais eu l'occasion d'observer avec quelle rapidité se polymérise spontanément la phénylcarbylamine; ce liquide, incolore au moment de sa préparation, se colore rapidement en bleu; en moins d'une heure il est d'un bleu foncé; au bout d'une semaine il est transformé en un liquide visqueux de couleur sombre; au bout de quelques mois la masse est transformée en une résine d'un brun foncé. J'avais observé d'ailleurs que l'éthylcarbylamine colorée en rose laisse quand on la distille un résidu solide de couleur rouge qui pouvait être un polymère; mais, ayant réussi à réunir une certaine quantité de ce corps, je constatai qu'il contient de l'iode; il était dès lors vraisemblable qu'il provenait de l'action lente sur la carbylamine d'une petite quantité d'iodure d'éthyle qu'elle

(¹) J'ai vu au cours de ces recherches que les vapeurs d'éthylcarbylamine mélangées à l'oxygène détonent avec une extrême violence au contact d'une flamme.

contenait comme impureté. Il m'importait beaucoup d'obtenir des carbylamines complètement exemptes d'iode; j'y suis arrivé de la façon suivante : la masse cristalline ou pâteuse qui résulte de l'action de l'iodure alcoolique sur le cyanure d'argent doit être à plusieurs reprises broyée au mortier avec de l'éther. Après lavage, la masse est introduite dans un ballon que l'on chauffe au bain-marie vers 50° en faisant passer un courant d'air qui entraîne l'éther. Il est important, d'autre part, de ne pas prolonger la réaction jusqu'à coloration brune du mélange; il se forme, en effet, un dérivé iodé de la carbylamine, peu soluble dans l'éther et qui pendant la distillation dégage un peu d'iodure alcoolique. Après élimination de l'éther, il ne reste plus qu'à introduire le cyanure de potassium et l'eau destinés à provoquer la décomposition de la combinaison argentique. La carbylamine séchée sur de la baryte est tout à fait pure et reste indéfiniment incolore même au contact de l'air. Il est à remarquer d'ailleurs que, si l'on distille de la carbylamine colorée, le distillat incolore ne tarde pas à se colorer à nouveau; il n'existe qu'un moyen de purifier la carbylamine impure, c'est de la combiner à nouveau au cyanure d'argent et de laver à l'éther la combinaison obtenue. Je reviendrai plus loin sur les combinaisons que forment les carbylamines avec les iodures alcooliques.

Les nitriles ont été obtenus par distillation d'un mélange de cyanure de potassium et de sulfovinat de potassium, et le produit brut purifié par la méthode indiquée en 1869 par M. Gautier ⁽¹⁾, et avantageusement modifiée depuis par MM. Hanriot et Bouveault ⁽²⁾. On obtient ainsi un corps tout à fait pur.

En possession de matières premières rigoureusement

(¹) *Bull. Soc. chim.* t. IX, p. 12.

(²) *Id.*, t. I, p. 170.

pures, j'ai pu aborder le problème de leur dosage. Je décrirai successivement :

Le dosage des carbylamines ;

Le dosages des nitriles ;

Le dosage des deux isomères dans leur mélange ;

Le dosage des deux isomères dans le mélange complexe qui résulte de l'action d'un iodure alcoolique sur un cyanure métallique.

I. — DOSAGE DES CARBYLAMINES.

On peut effectuer ce dosage par plusieurs méthodes ; quoique l'une d'elles m'ait servi presque exclusivement, je les décrirai toutes parce que certaines d'entre elles sont fondées sur des réactions nouvelles des carbylamines et que je les ai utilisées dans quelques cas particuliers.

On peut doser dans la carbylamine soit l'azote, soit le carbone divalent, ou bien recourir pour effectuer le dosage à l'action des solutions aqueuses d'acide oxalique.

Dosage de l'azote.

M. Gautier a montré que les acides minéraux agissant sur les carbylamines en présence de l'eau les dédoublent en acide formique et sel de l'amine correspondante. Si, en effet, à de l'eau additionnée d'une petite quantité d'éthylcarbylamine on ajoute quelques gouttes d'acide sulfurique, on observe une réaction accompagnée d'un dégagement de chaleur considérable et le liquide se colore légèrement en jaune ; au bout de quelques instants toute odeur de carbylamine a disparu et l'on perçoit nettement l'odeur piquante de l'acide formique. Il semble donc qu'il suffise d'alcaliniser le liquide et de le distiller pour recueillir l'éthylamine dans une solution acide titrée permettant de la doser. En réalité, il est impossible de

recueillir ainsi la quantité d'éthylamine correspondant à la carbylamine décomposée, ce que j'attribue à ce que, par l'action de l'acide sulfurique, la transformation de la carbylamine en amine n'est pas intégrale; il se forme toujours une certaine quantité d'éthylformiamide, corps intermédiaire, susceptible, il est vrai, de se transformer en amine et acide formique sous l'influence de la potasse, mais dont le dédoublement est progressif et peut rester incomplet.

On obtient, au contraire, d'excellents résultats en transformant en ammoniacque tout l'azote de la carbylamine. Il suffit, pour cela, après avoir décomposé la carbylamine par l'acide sulfurique étendu, d'additionner le liquide de 10^{cm³} d'acide sulfurique concentré et d'un globe de mercure, puis de chauffer au bain de sable jusqu'à décoloration complète et dégagement de vapeurs d'anhydride. On termine le dosage en distillant l'ammoniacque, après alcalinisation, dans un appareil de Schlœsing ⁽¹⁾ et la recueillant dans une solution sulfurique titrée, normale ou décime suivant la quantité à doser. Les chiffres suivants montrent que les résultats obtenus sont très précis :

Carbylamine à doser.	Carbylamine trouvée.
g 0,4120	g 0,4097
0,2504	0,2475
0,0813	0,0805

Dosage du carbone divalent.

Ce dosage est fondé sur l'action du brome ou des hypobromites sur les carbylamines en présence de l'eau.

L'atome de carbone divalent des carbylamines peut

(¹) Il importe, avant d'alcaliniser, d'ajouter au liquide un léger excès d'hyposulfite de soude pour précipiter le mercure.

être saturé [Tcherniack ⁽¹⁾, Nef ⁽²⁾] par deux atomes d'halogènes. J'ai repris l'étude de cette réaction qui forme la base du procédé de dosage que je vais décrire.

Action du brome sur les carbylamines. — Si l'on mélange directement le brome à l'éthylcarbylamine, la réaction est extrêmement vive et le composé résultant de la combinaison se résinifie. Il faut avoir recours à un dissolvant commun inerte (chloroforme ou sulfure de carbone), soigneusement purifié et desséché; le chloroforme impur renferme des corps tels que l'acide chlorhydrique, l'oxychlorure de carbone, l'éther chloroxycarbonique qui réagissent vivement à froid sur les carbylamines. Si, à 5^g d'éthylcarbylamine dissoute dans 20 fois environ son poids de dissolvant, on ajoute goutte à goutte une solution de 15^g de Br dans son poids du même dissolvant, la couleur du brome n'apparaît dans la liqueur que lorsqu'on a ajouté exactement 1^{mol} de brome à 1^{mol} de carbylamine. La liqueur lavée rapidement avec de l'eau légèrement alcalinisée et séchée sur CaCl² laisse déposer, si on l'abandonne à l'évaporation dans le vide, des aiguilles incolores ou légèrement jaunâtres. Ce corps est d'une extrême instabilité; au contact de l'air, il répand d'abondantes fumées, attire vivement l'humidité et se décompose en dégageant HBr; conservé en tube scellé, il se colore rapidement en brun. Ce corps fond à 52°-55° en se sublimant partiellement et donnant naissance à un liquide qui distille à la pression ordinaire à 145°-147° sans décomposition notable; mais la moindre surchauffe décompose brusquement le corps, toutes les parois de l'appareil se recouvrent de fines aiguilles incolores ou jaunâtres et il reste un résidu noir résineux. Si, au contraire, on fait le vide dans l'appareil, le liquide distille

(¹) *Comptes rendus*, 1901, p. 711.

(²) *Loc. cit.*

sans décomposition à 100° sous la pression de 165^{mm} de mercure, à 93° sous la pression de 110^{mm}. Le liquide distillé ne tarde pas à se prendre en une masse cristalline.

Les dosages du brome dans ce corps sont difficiles à effectuer en raison de son altérabilité. J'ai obtenu les chiffres suivants :

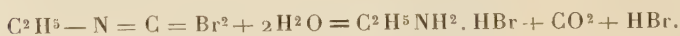
Matière	0 ^g , 355
AgBr	0 ^g , 616

d'où, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ² H ⁵ NCBr ² .
Br.....	73,9	74,3

Ce corps pique vivement les yeux et détermine rapidement de la conjonctivite.

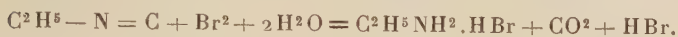
Action de l'eau sur le dibromure d'éthylcarbylamine. — Mis au contact de l'eau, les cristaux se résolvent immédiatement en un liquide huileux très dense qui ne tarde pas à dégager de nombreuses bulles de gaz carbonique, tandis que l'eau donne les réactions de l'acide bromhydrique et abandonne par évaporation du bromhydrate d'éthylamine fondant à 151°. La réaction est donc la suivante :



La réaction se fait lentement à froid, plus rapidement à chaud, très rapidement en présence des alcalis.

Action du brome sur l'éthylcarbylamine en présence de l'eau. — Quand on met en présence d'eau de brome une petite quantité de carbylamine, le mélange s'échauffe, se trouble et finalement se décolore. Pour étudier cette réaction sur une quantité notable de matière, j'ai placé une couche d'éthylcarbylamine sur de l'eau distillée dans laquelle j'ai fait passer lentement un courant d'air chargé de vapeurs de brome; dans ces conditions, le

liquide s'échauffe et se trouble, la couche de carbylamine disparaît peu à peu, tandis qu'il se forme un liquide huileux très dense qui disparaît à son tour en dégageant des bulles gazeuses. Le liquide évaporé au bain-marie dégage beaucoup d'acide bromhydrique et laisse un résidu de bromhydrate d'éthylamine; quant aux gaz dégagés pendant la réaction, ils sont formés de gaz carbonique et bromhydrique. La réaction est donc la suivante :

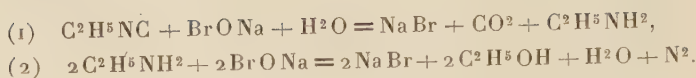


On voit que, en présence de l'eau, le brome dégage, sous forme de gaz carbonique, le carbone divalent de la carbylamine.

J'ai pensé à utiliser cette réaction pour le dosage des carbylamines, qui se trouve ainsi ramené à un dosage d'acide carbonique. Toutefois, la lenteur de la réaction à froid, les inconvénients qui résultent de l'emploi du brome m'ont conduit à substituer à celle du brome l'action des hypobromites.

Action des hypobromites alcalins sur les carbylamines. — Quand on mélange à de la carbylamine une solution alcaline d'hypobromite de soude, celle-ci se décolore immédiatement et le liquide s'échauffe fortement. Le même phénomène se reproduit à chaque addition d'hypobromite jusqu'à disparition de toute odeur de carbylamine. Si l'on continue à ajouter de la solution d'hypobromite, la liqueur se décolore lentement à froid, plus rapidement à chaud en dégageant de nombreuses bulles de gaz et de l'éthylamine. Lorsque la réaction est terminée, si l'on additionne le liquide d'un excès d'acide chlorhydrique, il se dégage une grande quantité de gaz carbonique; ce gaz produit au cours de la réaction avait été retenu sous forme de carbonate alcalin. Quant au gaz dégagé pendant la réaction, c'est de l'azote provenant de l'action de l'hypobromite sur l'éthylamine formée. On a

donc



La réaction (1) a lieu en deux phases ; en effet, si l'on se sert d'une solution d'hypobromite additionnée d'eau de baryte, on constate qu'il ne se forme d'abord aucun précipité et, si la réaction a eu lieu sans élévation de température, on peut extraire de la liqueur, à l'aide de l'éther, une petite quantité d'un liquide à odeur irritante.

Une expérience faite avec 10^g d'éthylcarbylamine m'a permis d'isoler 2^{cm^3} environ de ce liquide qui distille entre 55° et 60° ; la première portion distillée additionnée d'ammoniaque s'y dissout immédiatement et laisse, par évaporation, un corps cristallisé, soluble dans l'alcool et fondant à 92° , point de fusion de l'éthylurée. La deuxième portion du distillat a servi à faire un dosage d'azote qui a donné les résultats suivants :

Poids de matière.....	$0^g,6332$	
Azote trouvé.....	$0^g,1237$	
	Calculé	
	Trouvé.	pour $\text{C}^2\text{H}^5\text{NCO}$.
Azote pour 100.....	19,53	19,71

Il est donc certain que le liquide qui prend naissance dans cette réaction n'est autre que l'éther cyanique ; l'hypobromite agit dans une première phase comme oxydant vis-à-vis de la carbylamine

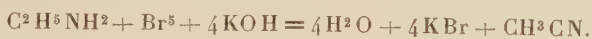


la potasse double, d'ailleurs, rapidement l'isocyanate en acide carbonique et éthylamine. La réaction est rapide, quantitative ; elle ramène le dosage des carbylamines à un dosage d'acide carbonique.

La réaction (2) est telle que pouvait le faire prévoir la parenté de l'éthylamine et de l'ammoniaque. Il semble

d'ailleurs que dans ce cas également la réaction comprenne deux phases; si, en effet, on ajoute à une solution de chlorhydrate d'éthylamine une petite quantité d'hypobromite de soude, il se fait immédiatement un précipité jaune, mais peu à peu un dégagement gazeux se produit en même temps que le précipité disparaît; finalement la liqueur s'éclaircit complètement. Le même phénomène se produit à chaque addition d'hypobromite jusqu'à destruction complète de l'amine; il y a donc vraisemblablement formation d'un dérivé d'addition insoluble qui se décompose avec dégagement d'azote. Si on neutralise la liqueur et distille, il est facile de déceler dans les premières portions par la formation d'iodoforme la présence d'alcool ou d'un de ses dérivés d'oxydation (1).

Toutefois l'azote n'est pas complètement éliminé à l'état gazeux dans cette réaction. Si, après avoir additionné une solution de chlorhydrate d'éthylamine d'un excès d'hypobromite, on distille, le distillat contient toujours une petite quantité d'un corps azoté qui, chauffé en tube scellé en présence d'acide sulfurique, donne de l'ammoniaque, et qui est vraisemblablement du nitrile; on sait d'ailleurs que dans certaines conditions ces corps prennent naissance par l'action du brome sur les amines primaires en milieu alcalin :



Quoi qu'il en soit, cette réaction se prête fort bien au

(1) J'ai examiné comment se comportent quelques amines grasses en présence du réactif à l'hypobromite. Avec la méthylamine la réaction est immédiate; le précipité qui se forme disparaît instantanément en dégageant de l'azote; le phénomène est comparable à celui qu'on observe avec l'ammoniaque. Ce fait est à noter parce qu'on a voulu faire de l'hypobromite sodique un réactif différentiel entre l'ammoniaque et les amines primaires. La réaction est également très rapide avec l'éthylène diamine. Avec la diéthylamine, la liqueur se trouble et laisse déposer un liquide jaune très dense et stable même chaud. La triéthylamine et les sels de tétréthylammonium ne donnent aucune réaction.

dosage des carbylamines. La technique du dosage est la suivante :

On prépare le réactif en dissolvant 5^{cm}³ de brome dans un mélange de 50^{cm}³ de lessive de soude et 100^{cm}³ d'eau distillée; il faut éviter toute élévation de température; on additionne la liqueur ainsi obtenue de 20^{cm}³ d'une solution saturée d'hydrate de baryte et on laisse déposer; on obtient ainsi une liqueur jaune, limpide, complètement exempte de carbonates. On ajoute ce réactif à la carbylamine à doser jusqu'à ce que la coloration jaune persiste; toute odeur de carbylamine a disparu; on chauffe à 100° au bain-marie pendant 10 minutes; il suffit ensuite d'étendre d'eau et de précipiter l'acide carbonique à l'état de carbonate de baryum qu'on recueille et qu'on pèse. Voici quelques-uns des chiffres obtenus dans les expériences de contrôle :

Carbylamine à doser.	Poids de CO ³ Ba.	Carbylamine trouvée.	Erreur pour 100.
g 0,3870	g 1,3969	g 0,3899	g 0,7
0,2536	0,9141	0,2552	0,6
0,6320	2,2653	0,6324	0,06
0,1295	0,4660	0,1301	0,4
0,3108	1,1168	0,3118	0,03

La légère erreur en plus que l'on constate toujours tient à ce qu'il est impossible d'empêcher pendant la filtration l'accès de l'air et la formation d'une petite quantité de carbonate de baryum.

Dosage à l'aide de l'acide oxalique.

M. Gautier a montré que les carbylamines en réagissant sur les acides organiques les déshydratent et mettent l'anhydride en liberté. Hofmann a vu que la phénylcarbylamine, agissant sur l'acide oxalique dont l'anhydride n'est pas stable, dégage un mélange de gaz carbonique et d'oxyde de carbone. Il en est de même des carbylamines

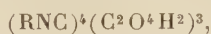
acycliques; en effet, si l'on verse un peu d'éthylcarbylamine sur des cristaux d'acide oxalique, on provoque un dégagement gazeux analogue à celui que l'on produit en versant un acide sur un carbonate. J'ai trouvé, chose inattendue, que cette déshydratation de l'acide oxalique se produit même au sein de l'eau. En effet, si l'on ajoute de l'éthylcarbylamine à une solution d'acide oxalique, il y a immédiatement dégagement d'un gaz qui est formé de volumes sensiblement égaux d'oxyde de carbone et d'acide carbonique; la plus grande solubilité de ce dernier gaz fait que l'on trouve un léger excès d'oxyde de carbone. Il suit de là que l'anhydride oxalique n'est même pas stable en présence de l'eau.

Pour étudier quantitativement cette réaction et l'utiliser pour le dosage des carbylamines, j'ai opéré de la façon suivante : à la tubulure latérale d'un ballon à rectifier on adapte un tube en caoutchouc, muni d'une pince, qui permet d'y faire et d'y maintenir le vide; un tube à brome plongeant jusqu'au fond permet d'introduire la carbylamine à doser. Le ballon doit être d'un volume suffisant pour conserver un vide partiel même après dégagement total des gaz (1^g de carbylamine dégage environ 600^{cm}³ de gaz). On place dans le ballon des cristaux d'acide oxalique et l'on fait le vide à l'aide d'une trompe. On introduit la solution de carbylamine en évitant toute rentrée d'air et l'on agite vivement. Il suffit pour doser le gaz carbonique formé de faire passer dans le ballon un courant d'air exempt d'acide carbonique et d'absorber ce gaz, après dessiccation, dans des barboteurs à potasse.

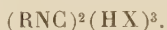
En opérant ainsi j'ai obtenu les nombres suivants :

Carbylamine employée.	CO ² dosé.	CO ² pour 100 de carbylamine.
0,4525	0,276	61,01
0,5630	0,336	59,80
0,6360	0,383	60,30

Il suit de là que 4^{mol} de carbylamine dégagent 3^{mol} de gaz carbonique, ou, ce qui revient au même, décomposent 3^{mol} d'acide oxalique ⁽¹⁾. Il est vraisemblable qu'il se forme une combinaison instable de formule



tout à fait analogue à celle que forment les hydracides



Ce procédé de dosage est exact, mais plus long et plus délicat que les précédents. Je me suis servi presque exclusivement du dosage d'azote.

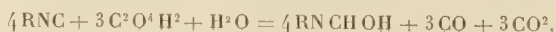
II. — DOSAGE DES NITRILES.

Ce dosage se ramène à un dosage d'ammoniaque après hydrolyse complète en présence d'un acide.

En pratique, le dédoublement intégral des nitriles m'a présenté quelques difficultés. Si l'on porte à l'ébullition dans un ballon surmonté d'un réfrigérant à reflux un poids connu de propionitrile en présence d'un excès d'acide sulfurique dilué, on observe que le dédoublement est très lent, irrégulier et jamais intégral. Voici quelques données à cet égard :

Quantité			Durée de l'ébullition.	Nitrile dédouble.
de nitrile employée.	d'acide.			
g 0,4329	$50^{\text{cm}^3}\text{SO}^4\text{H}^2$ à	2 p. 100	^h 2.30 ^m	g 0,1492
0,5485	»	»	3	0,3245
0,3298	»	5 »	3	0,2957
0,6273	»	20 »	4	0,1621
0,9572	»	50 »	5	0,8632
0,6614	»	50 »	5.30	0,5375
0,7589	»	50 »	7	0,7291

(1) La formule de la réaction est la suivante :



Le dédoublement du nitrile est d'autant plus complet que l'acide est plus concentré et la réaction plus longtemps continuée; il n'est d'ailleurs proportionnel ni à la quantité d'acide ni au temps. Cela tient évidemment à ce que le nitrile, plus volatil que la solution acide, ne reste pas en contact avec cette solution, l'ébullition ayant pour effet de le maintenir presque constamment dans le réfrigérant. D'ailleurs le réfrigérant fractionne les vapeurs qu'il condense, celles du nitrile vont mouiller le tube à un niveau que n'atteint pas l'eau; il suit de là qu'une portion du nitrile est perdue. Quoi qu'il en soit, l'expérience montre qu'il faut renoncer à pratiquer par cette technique l'hydrolyse totale des nitriles en vue de l'analyse, au moins pour ce qui concerne ceux dont le point d'ébullition est inférieur à 100°.

Il en va tout autrement si l'on opère en tube scellé; le dédoublement est rapide et intégral; c'est ce que font voir les expériences suivantes :

Propioni- trile. employé.	Quantité d'acide.	Tem- pérature.	Durée de l'expérience.	Nitrile dédouble.
g 0,3520	cm ³ 10 à 10 p. 100	° 150	h 2	g 0,3230
0,4330	10 à 20 »	»	3	0,4280
0,2110	10 à 50 »	»	»	0,2100
0,2532	» »	»	»	0,2500
0,2849	» »	»	»	0,2820

On peut conclure de ces chiffres que, à part une erreur en moins qui est au maximum de 1,2 pour 100, le nitrile est complètement dédouble au bout de 3 heures à 150° en présence d'acide à 50 pour 100. L'erreur constatée est inévitable toutes les fois qu'on manie un liquide volatil.

Il suit de là que, pour doser une petite quantité de nitrile en solution aqueuse, il suffit de l'additionner de 10^{cm³} d'acide sulfurique à 50 pour 100, de maintenir le mélange à 150° pendant 3 heures et de doser l'ammoniaque dans la liqueur,

III. — DOSAGE DES NITRILES ET DES CARBYLAMINES
DANS LEUR MÉLANGE.

Le dosage repose sur ce fait que les nitriles ne sont attaqués à froid ni par les acides minéraux dilués, ni par le brome ou les hypobromites, ni par l'acide oxalique, tandis que dans les mêmes conditions ces réactifs décomposent les carbylamines.

Dosage à l'aide des acides minéraux.

Si à un mélange de nitrile et de carbylamine on ajoute une petite quantité d'acide sulfurique et que l'on distille après disparition de toute odeur de carbylamine, le nitrile passe seul à la distillation et il passe intégralement; les nitriles plus volatils que l'eau peuvent en effet être distillés en présence des acides étendus sans décomposition notable. Ainsi se trouve réalisée la séparation des deux isomères dont il est aisé de doser l'azote comme il a été indiqué précédemment.

Voici les chiffres obtenus dans l'une des nombreuses analyses de contrôle qui ont été effectuées. Le mélange suivant :

Propionitrile	0,3109 ^g
Éthylcarbylamine	0,2153
Eau	10

a été additionné de 20^{cm³} d'une solution d'acide sulfurique à 20 pour 100 (l'addition d'acide dilué a l'avantage de ne pas déterminer d'élévation sensible de température et de diminuer les pertes par volatilisation); toute odeur de carbylamine ayant disparu, on a distillé la moitié du liquide et dosé, comme il a été indiqué précédemment, dans le distillat, le nitrile et, dans le résidu, la carbylamine; ces dosages ont donné les chiffres suivants :

Propionitrile	0,3052 ^g
Éthylcarbylamine	0,2095

Dosage à l'aide de l'acide oxalique.

L'action de l'acide oxalique sur le mélange des deux isomères peut être utilisée pour leur dosage. Il suffit en effet, la réaction terminée, de fixer l'acide carbonique dégagé en introduisant dans le ballon une solution de soude exempte de carbonates et de distiller. Un dosage d'acide carbonique effectué comme il a été indiqué fixe la quantité de carbylamine décomposée. Quant au distillat, il contient le nitrile et de l'éthylamine. Il faut tout d'abord doser cette dernière; à cet effet on additionne la liqueur d'un volume connu d'acide sulfurique titré dont on titre l'excès à l'aide d'une solution de soude correspondante. Un dosage d'azote, après hydrolyse en tube scellé, donne l'azote total d'où il suffit de retrancher l'azote de l'éthylamine pour avoir l'azote du nitrile.

Dosage à l'aide des hypobromites.

J'ai vérifié que, en présence de l'eau, les nitriles ne dégagent aucun gaz sous l'influence du brome et ne sont pas attaqués par les hypobromites. On ne peut toutefois se servir de cette réaction pour en effectuer le dosage en présence des carbylamines; j'ai trouvé en effet (*voir* p. 18) que l'action des hypobromites sur les carbylamines donne naissance non seulement à de l'éthylamine dont il serait aisé de tenir compte, mais encore à une petite quantité d'un liquide azoté qui est vraisemblablement un nitrile et qu'il est impossible, en tous cas, de séparer du nitrile à doser. Cette réaction permet donc de doser les carbylamines en présence des nitriles, mais non les nitriles en présence des carbylamines.

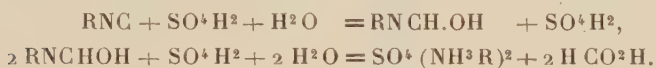
IV. — DOSAGES DES NITRILES ET DES CARBYLAMINES DANS LE MÉLANGE COMPLEXE QUI RÉSULTE DE L'ACTION D'UN IODURE ALCOOLIQUE SUR UN CYANURE MÉTALLIQUE.

Quand on fait agir de l'iodure d'éthyle sur un cyanure métallique, il se forme en général un mélange du nitrile et de la carbylamine correspondants. La carbylamine formant des combinaisons plus ou moins stables avec les cyanures autres que les cyanures alcalins, on doit ajouter pour la déplacer une solution de cyanure de potassium et distiller. Il passe à la distillation un liquide aqueux contenant le *nitrile*, la *carbylamine*, de l'*ammoniaque*, de l'*acide cyanhydrique* et l'*iodure d'éthyle* qui n'a pas réagi. Tel est le mélange dans lequel il faut doser le nitrilé et la carbylamine.

L'acide cyanhydrique provient de ce que le cyanure de potassium est hydrolysé par simple ébullition en présence de l'eau; toutefois, si l'on alcalinise sa solution avec un peu de potasse, la quantité qui distille est extrêmement faible; elle est absolument nulle après une deuxième distillation en présence de potasse. D'autre part, ni le nitrile ni la carbylamine ne sont attaqués d'une façon notable par l'alcali pendant la durée de la distillation. Il convient donc, pour éliminer l'acide cyanhydrique, de ne distiller qu'après alcalinisation par la potasse.

L'ammoniaque provient également de l'action de l'eau sur le cyanure de potassium pendant la distillation; sa présence ne peut pas être évitée; de plus, la distillation en présence d'un alcali en augmente notablement la quantité. Si l'on emploie pour fixer la carbylamine un acide minéral, cet acide fixera en même temps l'ammoniaque, d'où la nécessité de doser préalablement cette dernière substance. Or ce dosage peut se faire volumétriquement en présence de la carbylamine. En effet, si l'on mesure deux volumes égaux de la même solution ammoniacale et

qu'on les titre avec de l'acide sulfurique normal après avoir additionné l'une des portions d'une quantité quelconque de carbylamine, on trouve deux résultats identiques. Ce fait s'explique aisément; d'un côté, en effet, les carbylamines sont des corps neutres au tournesol; d'un autre côté, leur décomposition par les acides minéraux comprend les deux phases suivantes :



Les formiamides étant des corps neutres, on voit qu'en aucun cas le degré d'acidité d'une solution d'acides minéraux n'est modifié par l'addition d'une quantité quelconque de carbylamine. Il suffira donc, dans le cas qui nous occupe, pour connaître la quantité d'ammoniaque contenue dans le mélange, d'en faire le dosage volumétrique avec de l'acide sulfurique normal. Il y aurait toutefois quelque inconvénient à opérer ainsi. Sans compter les pertes par volatilisation pendant le titrage, il serait très pénible d'effectuer cette opération en présence de carbylamine libre; aussi je préfère ajouter immédiatement à la liqueur un volume connu d'acide sulfurique normal en mettant un léger excès; au bout de quelques instants toute odeur a disparu et il ne reste plus qu'à titrer à l'aide de soude normale l'acide non saturé. Quelle que soit la technique suivie, on voit qu'il est facile de déterminer la quantité d'ammoniaque contenue dans la liqueur; soit q la quantité d'azote correspondante. Après avoir acidulé la liqueur avec de l'acide sulfurique, si l'on distille, on a un distillat renfermant les parties volatiles et un résidu. Le distillat contient tout le nitrile et l'iodure d'éthyle; on peut y doser le nitrile comme il a été indiqué, sans s'occuper de l'iodure qui ne gêne pas le dosage. Le résidu contient du sulfate d'ammonium et du sulfate d'éthylamine; on y dose l'azote total; soit q' la quantité d'azote

total; $q - q$ représentera l'azote de la carbylamine. Voici quelques-uns des résultats obtenus dans les expériences de contrôle :

	Première expérience.		Deuxième expérience.	
	A doser.	Trouvé.	A doser.	Trouvé.
Carbylamine.....	^g 0,6690	^g 0,6600	^g 0,4392	^g 0,4360
Nitrile.....	0,6940	0,6867	0,8930	0,8890
C ² H ⁵ I.....	1,3250	»	2,6320	»
Ammoniaque.....	4 gouttes	»	10 gouttes	»
Eau.....	20 ^{cm³}	»	20 ^{cm³}	»

C'est à l'aide de cette méthode que j'ai effectué la plupart des dosages; elle permet de doser de petites quantités de nitrile et de carbylamine avec une erreur en moins qui ne dépasse pas 2 pour 100. Il est impossible, je crois, de trouver une solution plus approchée d'un problème aussi complexe.

L'action de l'acide oxalique sur le mélange précédent permet également de réaliser le dosage; il suffit de doser l'ammoniaque dans le distillat qui renferme le nitrile.

L'action des hypobromites alcalins permet seulement le dosage de la carbylamine.

CHAPITRE II.

Conditions de stabilité des carbylamines.

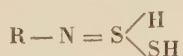
Au cours des expériences que j'ai faites pour étudier l'action des agents d'alcoylation sur les cyanures métalliques, j'ai observé un certain nombre de faits de prime abord difficiles à expliquer. Je citerai les suivants : l'iodure d'éthyle réagissant sur le cyanure de potassium ne donne que du nitrile propionique, tandis que le sulfovinat de potassium donne, avec le même cyanure, une forte proportion de carbylamine; d'autre part, l'iodure d'éthyle réagissant sur le cyanure d'argent donne uniquement de

la carbylamine, tandis que le sulfovinat ne donne aucune trace de carbylamine, quoique la réaction s'effectue très facilement. Le problème devenait dès lors très complexe; il semblait, en effet, que la production soit de nitrile, soit de carbylamine dépendît non seulement de la nature du cyanure, mais encore de celle de l'agent d'alcoylation.

En étudiant ces faits de plus près, j'ai été conduit à admettre que toutes les fois que les carbylamines n'apparaissent pas dans l'alcoylation d'un cyanure on doit attribuer ce fait à ce que, dans les conditions de l'expérience, la carbylamine formée n'est pas stable. J'ai été amené à cette conclusion par l'examen détaillé des conditions de stabilité des carbylamines, et ce sont les résultats de cette étude que je vais exposer.

Les carbylamines, par suite de la présence dans leur molécule d'un atome de carbone divalent, réagissent avec une extrême facilité sur un grand nombre de corps simples ou de fonctions plus ou moins complexes, et leur faculté de réagir est telle que les circonstances dans lesquelles elles demeurent inaltérées sont en somme fort peu nombreuses.

J'indiquerai rapidement les corps avec lesquels les carbylamines sont aptes à se combiner. L'hydrogène naissant se fixe sur la phénylcarbylamine pour donner de la monoéthylaniline. Les halogènes se fixent à froid avec une grande énergie sur les carbylamines pour donner des corps de formule $R - N = C = X^2$, susceptibles de former des guanidines par action des amines (Tcherniak, Nef, moi-même). L'oxygène se fixe également pour donner les éthers isorganiques (Gautier). Le soufre donne des sénévols (Nef) et l'hydrogène sulfuré des corps de formule



(Hofmann, Nef). Les acides minéraux et organiques attaquent énergiquement les carbylamines. Les amines s'y

fixent également (Weith), ainsi que le phosgène, le chlorure d'acétyle, le chlorure de benzoyle, l'éther chloroxy-carbonique (Nef). Je signalerai encore que les carbyl-amines se combinent au sélénium, aux mercaptans, aux aldéhydes, aux cétones; ces réactions sont susceptibles sans doute de conduire à des synthèses intéressantes, mais j'ai dû renoncer à faire leur étude devant l'impossibilité de préparer et de manipuler dans un laboratoire de notables quantités de corps aussi toxiques que les carbyl-amines.

J'ai, par contre, étudié avec détail l'action sur les carbyl-amines des corps en présence desquels elles se trouvent quand elles prennent naissance dans l'alcoylation des cyanures métalliques, c'est-à-dire les iodures alcooliques et les cyanures métalliques; enfin les carbyl-amines sont aptes à s'unir à elles-mêmes, à se polymériser, comme l'a fait voir M. Gautier. Je vais exposer les résultats que j'ai obtenus en étudiant l'action de l'iodure d'éthyle, des cyanures métalliques, la polymérisation et l'isomérisation des carbyl-amines.

ACTION DE L'IODURE D'ÉTHYLE SUR LES CARBYLAMINES.

M. Gautier a montré que les carbyl-amines se combinent facilement aux iodures alcooliques pour donner des corps solubles dans l'eau, dont il n'a pas poursuivi l'étude, mais qu'il supposait être des iodures de carbyl-ammonium. Cette question a été reprise par Nef ⁽¹⁾ qui, chauffant de la phénylcarbyl-amine avec de l'iodure d'éthyle à 100°, n'obtint aucun produit d'addition, mais seulement une abondante polymérisation. Luibavin ⁽²⁾ est arrivé à combiner l'éthylcarbyl-amine avec l'iodure de méthyle; il a ob-

⁽¹⁾ *Loc. cit.*

⁽²⁾ *Ber. d. deutsche chem. Ges.*, t. XVIII, R., p. 407.

tenu, en chauffant plusieurs heures au bain-marie, un corps impur, de couleur brune, renfermant de l'iode; ce n'était d'ailleurs pas un iodure de méthyléthylcarbylammonium, mais peut-être un mélange de ce dernier corps avec un polymère de l'éthylcarbylamine.

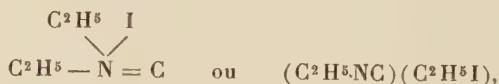
Je suis arrivé à un meilleur résultat en abandonnant très longtemps à la température ordinaire un mélange de carbylamine et d'une petite quantité d'iodure d'éthyle; il s'agissait d'une préparation de carbylamine qui avait été faite sans lavage à l'éther de la combinaison argentique et où une petite quantité d'iodure d'éthyle avait distillé en même temps que la carbylamine. Dans ces conditions, on voit, au bout de quelques jours, le mélange se colorer en jaune, puis en rose, puis en brun rouge. Cette coloration n'est pas due à l'iode libre, car elle ne disparaît pas par agitation avec la potasse. Si l'on distille au bain-marie, on obtient à l'état cristallisé un corps brun qui est la combinaison cherchée. Le liquide distillé, d'abord incolore, ne tarde pas à se colorer de nouveau, et il peut à nouveau fournir le même composé iodé; ce qui indique que la réaction ne s'opère à froid qu'avec une extrême lenteur et ne serait complète qu'au bout d'un temps fort long; mais, dans ces conditions, on évite la polymérisation qui se produit toujours quand on maintient la carbylamine à température élevée pendant un temps prolongé. J'ai pu préparer ainsi une quantité de ce corps suffisante pour faire un dosage d'iode et étudier sommairement quelques-unes de ses propriétés. Il est très soluble dans l'eau et la plupart des solvants organiques; les acides et les alcalis l'attaquent à chaud, ces derniers en dégageant une base volatile qui est de la diéthylamine et laissant un résidu qui contient un peu d'oxalate. Le dosage d'iode (Carius) a donné les résultats suivants :

Substance.....	0 ^g , 3250
AzI.....	0 ^g , 3932

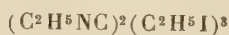
d'où, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $C^{12}H^{25}N^2I^3$.
I.	65,40	65,91

Il ne s'agit donc pas d'un iodure de carbylammonium de formule

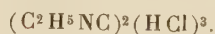


mais sans doute d'un corps plus complexe répondant à la formule

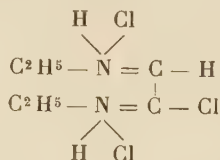


que je n'indique que sous réserve, à défaut de données analytiques plus complètes.

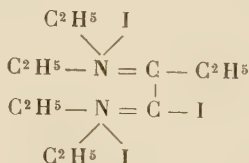
Le rapprochement s'impose entre ce corps et le chlorhydrate décrit par M. Gautier :



Quant à la constitution de ces corps, Nef ⁽¹⁾ propose, pour le chlorhydrate, la formule



Il est donc vraisemblable que, sous l'influence des iodures alcooliques comme en présence des acides halogénés, il y a soudure par le carbone de 2^{mol} de carbylamine pour donner naissance au dérivé iodé



(¹) *Liebig's Ann.*, t. CCLXXXVII, 1895.

Cette formule rendrait compte assez facilement de la présence parmi les produits de dédoublement sous l'influence de la potasse de diéthylamine et d'acide oxalique.

J'ai étudié également l'action de l'iodeure d'éthyle sur l'éthylcarbylamine à 100°. A cet effet, j'ai chauffé à 100° en tube scellé, pendant 4 heures, un mélange de 12^g d'iodeure d'éthyle et 2^g d'éthylcarbylamine. Au bout de ce temps, le contenu du tube était constitué par un liquide rouge très foncé d'où s'était séparée une masse sirupeuse noire; l'odeur de la carbylamine subsistait encore, indiquant que la réaction n'est pas complète. Cette matière, privée au bain-marie de la carbylamine et de l'iodeure d'éthyle en excès, se présente sous l'aspect d'un goudron noir, inodore, très soluble dans l'eau, qu'il colore d'une façon très intense, sans lui communiquer de réaction alcaline. Cette substance est moins soluble dans les alcalis, qui la précipitent partiellement de sa solution aqueuse et l'attaquent à chaud avec dégagement d'éthylamine. Elle est, par contre, très soluble dans les acides étendus. Les acides concentrés et chauds la détruisent avec dégagement d'iode. Elle se dissout très peu dans l'éther et le benzène, mais facilement dans l'alcool et le chloroforme. J'y ai dosé l'azote et l'iode; les dosages m'ont donné les résultats suivants :

I.	Substance.....	0 ^g , 2500
	Ag I.....	0 ^g , 1794

d'où, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé. pour $(C^2H^5NC)^3C^2H^5I$.
I.....	38,80	39,56
II.		
	Substance.....	0 ^g , 6049
	Nz.....	0 ^g , 0798

d'où, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour $(C^2H^5NC)^3C^2H^5I$.
N.....	13,19	13,08
G.		3

Il faut donc admettre, soit qu'il s'est formé un corps ayant la constitution ci-dessus, ce qui est peu vraisemblable, soit plutôt qu'il s'agisse d'un mélange du dérivé iodé précédemment décrit et d'un polymère de la carbylamine; je n'ai pu trancher la question. Quoi qu'il en soit, il est important de noter, au point de vue qui nous intéresse ici, que l'éthylcarbylamine se combine à l'iodure d'éthyle lentement à froid, rapidement à 100°, en donnant naissance à un composé qui n'est plus apte à la régénérer.

ACTION DES CYANURES MÉTALLIQUES SUR LES CARBYLAMINES.

C'est à l'état de combinaison argentique $\text{RNC} \cdot \text{AgCy}$ qu'on obtient les carbylamines quand on les prépare par l'action d'un iodure alcoolique sur le cyanure d'argent, la carbylamine naissante se combinant immédiatement au cyanure d'argent non attaqué. Hofmann a noté, parmi les propriétés caractéristiques des carbylamines, cette aptitude à se combiner immédiatement au cyanure d'argent.

Ce n'est d'ailleurs pas là un fait isolé; tous les cyanures se combinent aux carbylamines, mais l'énergie avec laquelle se produit la réaction et la stabilité du composé obtenu varient beaucoup suivant le cyanure employé. Tous ces composés se dissocient sous l'action de la chaleur et la distillation sèche du dérivé argentique fut le premier procédé employé par M. Gautier pour en séparer les carbylamines; j'ai étudié le résultat de cette dissociation en m'adressant surtout aux cyanures d'argent et de potassium qui sont aux deux extrémités de la série des cyanures.

1. Si l'on ajoute par petites portions des cyanures d'argent à de l'éthylcarbylamine, le cyanure se dissout immédiatement avec un grand dégagement de chaleur en produisant un bruit analogue à celui du fer rouge qu'on plonge dans l'eau; finalement le liquide se prend en un

magma cristallin formé de belles aiguilles prismatiques, incolores et brillantes, dont la composition répond à la formule $C^2H^5NC \cdot AgCy$.

Ce composé est à peu près complètement insoluble dans tous les solvants usuels, sauf dans l'alcool qui en dissout de notables quantités, surtout à chaud. Il est immédiatement décomposé, comme l'a fait voir M. Gautier, par le cyanure de potassium avec mise en liberté de la carbylamine et formation du sel double $AgCy \cdot KCy$. On tend aujourd'hui à considérer ce sel comme un sel de potassium de l'acide argentocyanhydrique $AgCyCyH$ [Euler ⁽¹⁾]. La combinaison carbylamino-argentique se laisse d'abord saponifier par la potasse avec formation d'alcool; il semble donc que cette combinaison ne soit autre qu'un argentocyanure d'éthyle. Ce fait rend très vraisemblable que le cyanure de potassium, apte à remplacer la carbylamine dans cette molécule, possède lui-même une formule analogue à celle de la carbylamine, je veux dire la formule isocyanique KNC .

J'ai étudié la dissociation de ce composé sous l'action de la chaleur dans deux séries d'expériences différentes.

J'ai soumis à la distillation sèche au bain d'huile, dans un petit ballon à rectifier, 24^g du composé argentique obtenu avec l'éthylcarbylamine. A 75° la matière commence à fondre et à 105° la fusion est complète; le ballon contient une huile jaune dont la carbylamine commence à se dégager. A 120°-130° la masse se boursoufle, mousse et la carbylamine distille. On a recueilli séparément en trois portions successives le liquide distillé à des températures graduellement croissantes, et l'on y a dosé la carbylamine et le nitrile. Les résultats obtenus ont été les suivants :

(¹) *Ber.*, t. XXXVI, p. 1854.

Températures.	Liquide distillé.	Carbylamine		Nitrile		$\frac{N}{C}$.
		trouvée.	pour 100 de liquide.	trouvée.	pour 100 de liquide.	
$100-150^{\circ}$	0,5180	0,5060	95,8	0,0055	1,06	0,010
$150-160^{\circ}$	0,3226	0,2970	92,0	0,0135	4,1	0,045
$160-220^{\circ}$	0,1530	0,0932	60,9	0,0563	36,8	0,604

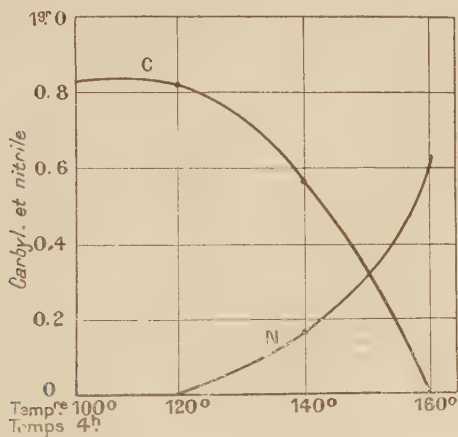
On conclut de ces chiffres que la distillation sèche du composé carbylamino-argentique donne naissance à un mélange de carbylamine et de nitrile dans lequel la proportion de nitrile croît avec la température. La dissociation est très lente à basse température et le rendement total faible (16 pour 100 du rendement théorique).

Dans l'expérience précédente, les produits volatils issus de la décomposition de la combinaison argentique échappent immédiatement par distillation à l'influence de la température qui a déterminé la dissociation. Or, en pratique, quand on fait agir au-dessus de 100° de l'iodure d'éthyle sur un cyanure métallique, ce ne peut être qu'en tube scellé; les conditions sont donc dans ce cas un peu différentes, les produits de la réaction étant maintenus pendant toute sa durée à la température à laquelle elle s'est produite. Pour étudier le phénomène dans ces conditions nouvelles, j'ai enfermé en tubes scellés la combinaison argentique et je l'ai maintenue pendant un temps déterminé à diverses températures; il est évident que par refroidissement la carbylamine mise en liberté et non isomérisée se recombine au cyanure d'argent et qu'il est impossible d'en évaluer la quantité; aussi me suis-je contenté de faire des dosages de nitrile et de carbylamine totale. J'ai obtenu les résultats suivants :

Poids de matière.	Températures.	Durée des expériences.	Carbyl-amine.	Nitrile.	$\frac{N}{C}$.
3	100°	4	0,820	0	0
3	120	4	0,813	0	0
3	140	4	0,550	0,175	0,32
3	160	4	0	0,620	∞

Ces résultats sont représentés par le graphique ci-contre (*fig. 1*) :

Fig. 1.



La conclusion qui s'impose est la suivante : la combinaison de carbylamine et de cyanure d'argent se dissocie sous l'influence de la chaleur en donnant naissance à un mélange de nitrile et de carbylamine dans lequel la proportion de nitrile croît rapidement avec la température, tandis que la quantité de carbylamine tend vers 0.

Toutefois une partie de la masse se résinifie et l'on ne retrouve jamais sous forme de nitrile la totalité de la carbylamine initiale.

Des faits analogues peuvent être observés avec les cyanures de cuivre, cadmium, nickel. Quant au cyanure de mercure, il ne semble contracter aucune combinaison stable avec les carbylamines, qu'il isomérise pourtant à partir de 120°. A ce titre il se rapproche du cyanure de potassium.

Je n'ai pu réussir à isoler une combinaison de cyanure de potassium et d'éthylcarbylamine ; ces deux corps n'entrent pas en réaction à froid et, si on les chauffe, la car-

bylamine s'isomérisé lentement. C'est ainsi qu'en chauffant à 120° pendant 2 heures seulement un mélange de 3^g de cyanure de potassium et 0^g,5023 d'éthylcarbylamine, on ne retrouve plus à la distillation que 0^g,3795 de carbylamine; le reste est passé à l'état de nitrile. Il semble donc que l'action isomérisante du cyanure de potassium sur la carbylamine soit plus forte que celle du cyanure d'argent, qui à 120° ne dégage que de la carbylamine. On peut admettre que le cyanure de potassium forme avec les carbylamines une combinaison instable qui se dissocie en donnant un mélange de nitrile et de carbylamine à la façon des autres cyanures.

Il faut conclure de ces faits que, pour qu'on obtienne une carbylamine dans l'alcoylation d'un cyanure, il est nécessaire que la carbylamine naissante se combine au cyanure pour former un composé qui la soustraie à l'action de l'iodure d'éthyle. D'autre part, ce composé devra être stable dans les conditions de température auxquelles se produit la réaction; s'il se dissocie, on n'obtiendra que la quantité de nitrile provenant de sa dissociation.

POLYMÉRISATION ET ISOMÉRISATION DES CARBYLAMINES.

M. Gautier a fait voir que, lorsqu'on chauffe pendant longtemps les carbylamines vers 200° et qu'on distille le liquide, la majeure partie de la carbylamine passe inaltérée, mais qu'il reste toujours un résidu huileux qui détone violemment si l'on essaye de le distiller; M. Gautier admet que ce corps est un polymère de la carbylamine. Le même auteur a montré que les carbylamines chauffées quelque temps vers 180° en tube scellé tendent à acquérir l'odeur des nitriles et que par des distillations répétées leur point d'ébullition tend vers celui des nitriles, qui représenteraient un état d'équilibre stable de la molécule. Nef a repris l'étude de ce phénomène d'isomérisation;

d'après cet auteur, on pourrait chauffer l'éthylcarbylamine à 210° pendant plusieurs heures sans observer d'autre changement qu'une coloration jaune; ce n'est qu'à une température bien supérieure, 230° - 255° au bout de 3 heures, que l'isomérisation se produit.

Le fait que les carbylamines se polymérisent, c'est-à-dire se combinent à elles-mêmes avant de s'isomériser, présentait à mon point de vue un grand intérêt; aussi me suis-je attaché à faire l'étude quantitative de ce phénomène.

J'ai cherché, à l'aide de déterminations cryoscopiques et de dosages, à fixer : d'une part, la marche des phénomènes de polymérisation et d'isomérisation en fonction de la température; d'autre part, à déterminer le mode de condensation des carbylamines.

Quand on chauffe de l'éthylcarbylamine en tube scellé, une faible portion se polymérise ou persiste à l'état de polymère, et, si l'on détermine le point cryoscopique du liquide ainsi obtenu, on observe que les abaissements du point de congélation diffèrent peu de celui qu'on obtient avec la carbylamine pure; ils en diffèrent toutefois assez pour qu'on puisse, à l'aide de mesures précises, suivre la marche de la polymérisation. S'il s'agit, par contre, de déterminer le poids moléculaire du polymère formé, il faut éliminer l'excès toujours considérable de carbylamine en tenant compte des propriétés explosives du composé formé. J'ai fait, pour résoudre cette question, deux séries d'expériences dont je vais donner les résultats.

Marche de la polymérisation et de l'isomérisation.

Après avoir déterminé les constantes cryoscopiques de l'éthylcarbylamine pure en solution dans le benzène, j'ai chauffé en tube scellé pendant le même temps à des températures graduellement croissantes des quantités égales

d'éthylcarbylamine; le contenu du tube était ensuite divisé en deux parts, dont l'une servait aux déterminations cryoscopiques, tandis que dans l'autre je dosais la carbylamine et le nitrile.

PREMIÈRE EXPÉRIENCE.

Poids moléculaire de l'éthylcarbylamine.

Poids de matière.....	0 ^g , 2906
Poids de benzène.....	20 ^g , 9042
Point de congélation du benzène pur.....	5°, 265
Point de congélation du benzène tenant le corps en solution....	3°, 915

d'où :

	Trouvé.	Calculé pour C ³ H ⁵ N.
$M = 49 \frac{100p}{P_c}$	50,4	55

DEUXIÈME EXPÉRIENCE.

Poids de matière.....	0 ^g , 8826
Température.....	80°
Durée de l'expérience.....	8 heures

Cryoscopie.

Poids de matière.....	0 ^g , 3894
Poids de benzène.....	19 ^g , 4244
Point de congélation du benzène pur.....	5°, 265
Point de congélation du benzène tenant le corps en solution ...	3°, 335

d'où :

	Trouvé.	Trouvé pour la carbylamine pure.
$M^{(1)}$	50,2	50,4

(¹) Il s'agit ici et dans les expériences suivantes du *poids moléculaire moyen* du mélange de carbylamine et de son polymère.

Dosage des isomères.

Poids de matière.....	0 ^g , 4932
Carbylamine.....	0 ^g , 4750
Nitrile.....	0 ^g , 00

TROISIÈME EXPÉRIENCE.

Poids de matière.....	0 ^g , 9106
Température.....	100°
Durée de l'expérience.....	8 heures

Cryoscopie.

Poids de matière.....	0 ^g , 4628
Poids de benzène.....	21 ^g , 1256
Point de congélation du benzène pur.....	5°, 250
Point de congélation du benzène tenant le corps en solution...	3°, 120

d'où :

	Trouvé	Trouvé.	Trouvé
			pour
			la carbylamine
			pure.
M.....	50,4	50,4	50,4

Dosage des isomères.

Poids de matière.....	0 ^g , 4378
Carbylamine.....	0 ^g , 4280
Nitrile.....	0 ^g , 00

QUATRIÈME EXPÉRIENCE.

Poids de matière.....	0 ^g , 9037
Température.....	120°
Durée de l'expérience.....	8 heures

Cryoscopie.

Poids de matière.....	0 ^g , 3948
Poids de benzène.....	21 ^g , 9398
Point de congélation du benzène pur.....	5°, 260
Point de congélation du benzène tenant le corps en solution....	3°, 580

d'où :

	Trouvé.	Trouvé pour la carbylamine pure.
M.....	52,2	50,4

Dosage des isomères.

Poids de matière.....	0 ^g , 5078
Carbylamine.....	0 ^g , 4950
Nitrile	0 ^g , 00

CINQUIÈME EXPÉRIENCE.

Poids de matière.....	0 ^g , 9280
Température.....	140°
Durée de l'expérience.....	8 heures

Cryoscopie.

Poids de matière.....	0 ^g , 4476
Poids de benzène.....	23 ^g , 5180
Point de congélation du benzène pur.....	5°, 260
Point de congélation du benzène tenant le corps en solution....	3°, 580

d'où :

	Trouvé.	Trouvé pour la carbylamine pure.
M.....	55,3	50,4

Dosage des isomères.

Poids de matière.....	0 ^g , 4723
Carbylamine.....	0 ^g , 4345
Nitrile.....	0 ^g , 0250

SIXIÈME EXPÉRIENCE.

Poids de matière.....	0 ^g , 8994
Température.....	160°
Durée de l'expérience.....	8 heures

Cryoscopie.

Poids de matière	0 ^g ,4008
Poids de benzène	22 ^g ,2628
Point de congélation du benzène pur	5°,250
Point de congélation du benzène tenant le corps en solution ...	3°,670

d'où :

	Trouvé pour la carbylamine
	Trouvé. pure.
M.....	55,8 50,4

Dosage des isomères.

Poids de matière	0 ^g ,4886
Carbylamine.....	0 ^g ,4394
Nitrile.....	0 ^g ,0420

SEPTIÈME EXPÉRIENCE.

Poids de matière	0 ^g ,8973
Température.....	180°
Durée de l'expérience.....	8 heures

Cryoscopie.

Poids de matière	0 ^g ,3560
Poids de benzène.....	25 ^g ,8040
Point de congélation du benzène pur	5°,25
Point de congélation du benzène tenant le corps en solution ...	2°,96

d'où :

	Trouvé pour la carbylamine
	Trouvé. pure.
M.....	52,3 50,4

Dosage des isomères.

Poids de matière	0 ^g ,5312
Carbylamine.....	0 ^g ,4180
Nitrile.....	0 ^g ,1090

HUITIÈME EXPÉRIENCE.

Poids de matière.....	0 ^g ,7848
Température.....	200 ^o
Durée de l'expérience.....	8 heures

Cryoscopie.

Poids de matière.....	0 ^g ,3258
Poids de benzène.....	20 ^g ,4328
Point de congélation du benzène pur.....	5 ^o ,250
Point de congélation du benzène tenant le corps en solution....	3 ^o ,720

d'où :

	Trouvé pour la carbylamine pure.
M.....	51,0 50,4

Dosage des isomères.

Poids de matière.....	0 ^g ,4880
Carbylamine.....	0 ^g ,1650
Nitrile.....	0 ^g ,3082

NEUVIÈME EXPÉRIENCE.

Poids de matière.....	0 ^g ,8952
Température.....	220 ^o
Durée de l'expérience.....	8 heures

Cryoscopie.

Poids de matière.....	0 ^g ,3712
Poids de benzène.....	22 ^g ,4954
Point de congélation du benzène pur.....	5 ^o ,250
Point de congélation du benzène tenant le corps en solution....	3 ^o ,650

d'où :

	Trouvé pour la carbylamine pure.
M.....	50,1 50,4

Dosage des isomères.

Poids de matière.....	0 ^g ,5049
Carbylamine.....	0 ^g ,0880
Nitrile	0 ^g ,4027

DIXIÈME EXPÉRIENCE.

Poids de matière.....	0 ^g ,9130
Température.....	240°
Durée de l'expérience.....	8 heures

Cryoscopie.

Poids de matière	0 ^g ,4552
Poids de benzène	19 ^g ,2092
Point de congélation du benzène pur.....	5°,250
Point de congélation du benzène tenant le corps en solution....	2°,950

d'où :

	Trouvé.	Trouvé pour la carbylamine pure.
M.....	50,3	50,4

Dosage des isomeres.

Poids de matière.....	0 ^g ,4568
Carbylamine.....	0,0110
Nitrile	0,4293

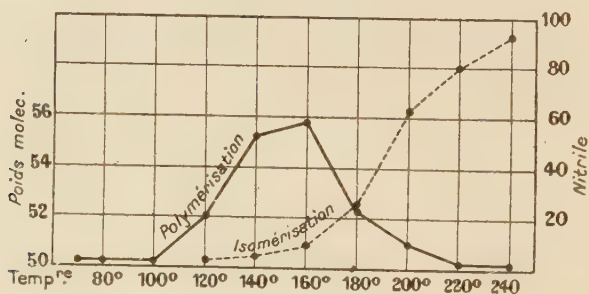
Dans aucune de ces expériences on n'a observé de changement apparent de la carbylamine, qui, lorsqu'elle est pure, reste complètement incolore; elle ne se colore en jaune ou en rouge plus ou moins foncé que si elle contient une trace d'iodure d'éthyle.

Les résultats fournis par ces différentes expériences sont résumés dans le Tableau suivant :

Expé- riences.	Tem- pératures.	Poids moléculaires.	Quantité pour 100 de nitrile formé.
1.....	»	50,4	»
2.....	80	50,2	0
3.....	100	50,4	0
4.....	120	52,2	0
5.....	140	55,3	5,2
6.....	160	55,8	8,6
7.....	180	52,3	20,5
8.....	200	51,8	63,1
9.....	220	50,1	79,7
10.....	240	50,3	93,9

Le graphique ci-contre (*fig. 2*) permet d'apprécier la marche de la transformation :

Fig. 2.



On voit que, avant de s'isomériser, la carbylamine se polymérise et que le polymère se détruit sous l'influence de la chaleur, en donnant naissance à une quantité de nitrile d'autant plus grande que la température est plus élevée.

PROPRIÉTÉ DU POLYMÈRE.

J'ai cherché d'abord à fixer le poids moléculaire de ce corps. A cet effet, j'ai chauffé en tube scellé à 200° pendant 5 heures 5^g d'éthylcarbylamine ; puis j'ai distillé le

contenu du tube *au bain-marie*; la presque totalité de la carbylamine a passé inaltérée, il est seulement resté 0^g,1912 d'une huile jaunâtre, qui s'est solidifiée par refroidissement sans présenter aucune tendance à la cristallisation; elle possède une odeur faible, différente de celle des carbylamines et rappelant celle des bases pyridiques. Elle est un peu soluble dans l'eau, très soluble dans l'alcool, très peu dans l'éther; elle se dissout assez bien dans le benzène; c'est ce dernier corps qui m'a servi de dissolvant pour la détermination cryoscopique du poids moléculaire. J'ai obtenu les résultats suivants :

Poids de matière.....	0 ^g ,1804
Poids de benzène.....	31 ^g ,4288
Point de congélation du benzène pur.....	5 ^o ,260
Point de congélation du benzène tenant le corps en solution....	5 ^o ,080

d'où :

	Trouvé.	Calculé pour (C ³ H ⁵ N) ³ .
M.....	155	165

Il s'agit donc d'un trimère de la carbylamine. Je n'en ai eu entre les mains que de trop petites quantités pour en faire l'étude complète; voici seulement quelques-unes de ses propriétés : chauffé brusquement, il détone violemment en se décomposant; porté doucement et maintenu longtemps à une température élevée, il se transforme en nitrile. En solution benzénique, il se combine immédiatement à froid au brome, en donnant un composé insoluble dans le benzène.

Étant données les propriétés explosives de ce corps, on ne peut songer à en faire une combustion. J'ai dû me borner à faire un dosage d'azote par la méthode de Kjeldahl. J'ai obtenu les chiffres suivants :

Poids de matière.....	0 ^g ,3224
Azote trouvé.....	0 ^g ,0819

	Trouvé.	Calculé pour $(C^2H^5NC)^3$.
Az pour 100.....	25,43	25,45

Ce phénomène de polymérisation se produit spontanément à froid avec les carbylamines cycliques. J'ai dit déjà combien rapidement se polymérise la phénylcarbylamine : elle se colore presque immédiatement en bleu, puis devient visqueuse et prend une consistance résineuse. Nef a constaté la formation, au cours de cette transformation progressive, d'aiguilles rouge pourpre foncé. J'ai obtenu directement un polymère cristallisé de la phénylcarbylamine, probablement le corps signalé par Nef, de la façon suivante : ayant constaté la difficulté qu'on éprouve à isoler cette carbylamine des produits résultant de l'action du chloroforme sur l'aniline en présence de la potasse alcoolique, je me suis demandé si l'on ne pourrait pas mettre à profit pour cette séparation la propriété que possèdent toutes les carbylamines de se combiner facilement au cyanure d'argent. Après avoir fait réagir l'aniline en solution chloroformique sur la potasse alcoolique, j'ai distillé l'alcool, puis ajouté la quantité d'eau nécessaire pour dissoudre le chlorure de potassium formé; la solution ainsi obtenue a été épuisée par l'éther qui dissout la carbylamine, l'aniline et la diphenylformanidine résultant de l'action de la carbylamine sur l'aniline.

Cette solution étherée a été additionnée de cyanure d'argent et distillée, puis le résidu lavé à l'éther, qui enlève l'aniline et l'amidine. J'ai ajouté alors une solution de cyanure de potassium qui isole la carbylamine de sa combinaison argentique et dissout le cyanure d'argent. La liqueur a été à nouveau épuisée à l'éther, et la solution étherée séchée sur la chaux. Si alors on évapore l'éther, on obtient non pas la phénylcarbylamine (liquide bouillant à 166°), mais un corps cristallisé en longues aiguilles soyeuses de couleur rouge brun, fondant à 113° , très peu

solubles dans l'eau, très solubles dans l'alcool et dans l'éther; cette substance est absolument inodore; mais, chauffée au delà de son point de fusion, elle se décompose en régénérant la carbylamine. Elle ne représente d'ailleurs qu'un échelon dans la polymérisation progressive de cette carbylamine; en effet, conservée même à l'abri de l'air, elle ne tarde pas à se résoudre en une matière visqueuse de couleur foncée. Weith ⁽¹⁾ a montré d'autre part que, comme les carbylamines acycliques, la phénylcarbylamine s'isomérise en se transformant en benzonitrile quand on la maintient longtemps à 220°.

On voit donc que, à part une tendance plus grande à se polymériser, les carbylamines cycliques se comportent exactement comme celles de la série grasse, et l'on peut dire, d'une façon générale, que *les carbylamines, soit spontanément, soit sous l'influence de la chaleur, sont aptes à se combiner à elles-mêmes pour former des polymères qui, sous l'action ménagée de la chaleur, se détruisent pour régénérer la carbylamine primitive, tandis que, à une température plus élevée, ils donnent naissance au nitrile correspondant.*

SUR LA STÉRÉOCHIMIE DE L'AZOTE DANS LES NITRILES
ET LES CARBYLAMINES.

Willgerodt ⁽²⁾, dans un Mémoire sur la constitution chimique des composés azotés, représente les carbylamines par le schéma suivant (*fig. 3*), dans lequel l'azote est considéré comme quintivalent et échange quatre valences avec le carbone. Or cette figure ne rend compte ni des propriétés de la molécule, qui sont attribuables uniquement à un carbone divalent, ni de son instabilité, qui la rend transformable en 1^{mol} de nitrile (*fig. 4*) (Hantzsch

⁽¹⁾ *Berichte*, t. IX, p. 454.

⁽²⁾ *J. f. pr. Chemie*, t. XXXVII, 1888, p. 450.

et Werner) (1). D'ailleurs, on ne saurait faire de la quintivalence une propriété essentielle de l'atome d'azote. L'azote est quintivalent dans les combinaisons telles que R^4NCl ; mais il faut remarquer que de telles molécules

Fig. 3.

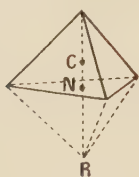
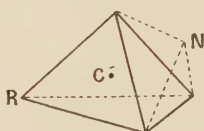


Fig. 4.



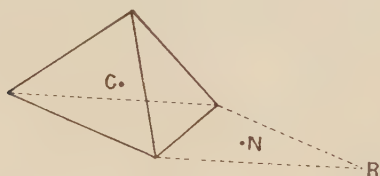
se construisent en deux temps; il y a formation d'un groupement NR^3 qui fixe à son tour RCl . En réalité, l'atome d'azote est trivalent, et, lorsque ses trois valences sont saturées, il en résulte un groupement d'atomes qui, dans certaines conditions, possède deux valences supplémentaires. Cette propriété de la quintivalence appartient si peu à l'atome d'azote, qu'elle disparaît, quand on soude à cet atome certains éléments tels que les halogènes. C'est ainsi que HCl n'entre plus en combinaison avec le groupement $RNCl^2$. Il convient donc de substituer à la notion de quintivalence de l'azote celle de divalence du groupement NR^3 , cette divalence dépendant de la nature des éléments R . Si, d'autre part, on représente stéréochimiquement l'atome d'azote par un triangle, comme l'a fait M. Béhal, on est conduit à admettre pour les carbyl-amines le schéma suivant (fig. 5).

Ce schéma, qui implique la bivalence du carbone, rend compte également de l'instabilité de la molécule et de sa transformation en nitrile. Il reste à chercher si, dans un tel groupement, l'azote peut devenir le centre d'une double valence supplémentaire.

(1) WERNER, *Ueber die raumliche Anordnung der Atome in stickstoffhaltigen Molekülen*, Zurich, 1890.

Les faits suivants montrent qu'il en est ainsi lorsque le carbone est saturé.

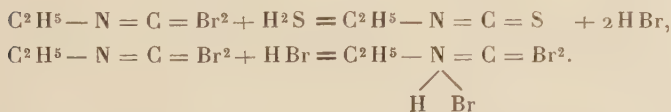
Fig. 5.



Si l'on fixe une molécule de Br sur une molécule d'éthylcarbylamine en solution sulfocarbonique et qu'on fasse passer dans la liqueur un courant de H^2S , on ne tarde pas à voir se former un abondant précipité blanc qui, séparé de la liqueur, se présente sous forme d'un corps cristallisé, fumant à l'air, très hygroscopique et immédiatement décomposé par l'eau. Ce corps ne contient pas de soufre et le dosage du brome a donné les résultats suivants :

	I.		II.
Poids de matière.....	0 ^g , 2314		0 ^g , 2057
Ag Br.....	0 ^g , 4342		0 ^g , 4730
	Trouvé		Calculé
			pour
	I.	II.	$C^3H^6NBr^3$.
Br pour 100....	79,90	80,31	81,08

D'autre part, la liqueur sulfocarbonique fournit à la distillation une petite quantité d'un liquide bouillant à 129° - 131° et possédant l'odeur piquante des sénévolés. Les deux réactions suivantes ont donc eu lieu :



Il s'est formé un bromure d'éthyl dibromocarbylammo-

nium instable qui perd peu à peu son acide bromhydrique.

De même un courant de HCl sec, dirigé dans une solution sulfocarbonique d'éthylcarbylamine dibromée, y détermine la formation d'un abondant précipité cristallin qui a donné à l'analyse les chiffres suivants :

Poids de matière..... 0^g, 4125

AgCl + AgBr..... 0^g, 6687

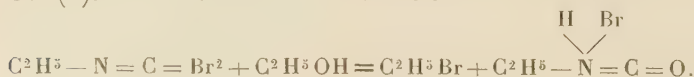
soit, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé pour C ³ H ⁵ NBr ² Cl.
AgCl + AgBr.....	162,13	163,61

Il s'agit donc du chlorure d'éthylidibromocarbylammonium, également fort instable et qui perd peu à peu son acide chlorhydrique.

J'ai essayé également de fixer sur l'azote du même composé un iodure alcoolique. En fait, si à une solution sulfocarbonique de carbylamine dibromée on ajoute un excès d'iodure d'éthyle, on constate une notable élévation de température; si l'on distille, il reste un liquide huileux qui se décompose vivement avec abondant dégagement de vapeurs d'iode. Ce corps, qui ne se prête pas à l'analyse, est vraisemblablement l'iodure de diéthylidibromocarbylammonium.

Si à de l'éthylcarbylamine bromée on ajoute de l'alcool absolu, la réaction est extrêmement violente; il se forme de l'acide bromhydrique, du bromure d'éthyle et un liquide passant à la distillation entre 110°-120°; il reste un faible résidu de bromhydrate d'éthylamine. Le liquide recueilli est décomposé par l'eau avec formation de bromhydrate d'éthylamine et dégagement de CO²; il se montre identique au bromhydrate d'isocyanate d'éthyle décrit par Gal (¹). La réaction est la suivante :



Tous ces faits, auxquels on pourrait joindre l'action directe des acides halogénés sur les carbylamines (Gautier) et celle des iodures alcooliques (page 32), montrent que, dans le groupement considéré, la condition de la quintivalence de l'azote est la saturation préalable du carbone.

CHAPITRE III.

Recherches sur l'alcoylation des cyanures métalliques.

Il est généralement admis que lorsqu'on fait réagir, sur un cyanure métallique, soit un sulfovinat, soit un iodure alcoolique, on obtient le plus souvent un mélange de nitrile et de carbylamine; mais on ne possède aucune notion précise à cet égard. M. Gautier ⁽¹⁾ a fait voir que le cyanure de potassium donne avec le sulfovinat de potassium une petite quantité d'isonitrile. Nef ⁽²⁾ aurait obtenu le même résultat avec l'iodure d'éthyle. Calmels ⁽³⁾ a cherché si d'autres cyanures que celui d'argent sont capables de donner naissance à des carbylamines; il en aurait obtenu avec les cyanures de mercure et de zinc. D'après Alexeieff ⁽⁴⁾, « tandis que les cyanures alcalins, les ferrocyanures, le cyanure double de mercure et de potassium et quelques autres donnent principalement des nitriles, d'autres cyanures tels que ceux d'argent et de zinc et d'autres analogues forment principalement des isonitriles ». Tels étaient les seuls faits connus lorsque j'ai entrepris d'étudier quantitativement cette réaction.

J'ai recherché comment varient, en fonction de la tem-

(¹) *Bull. Soc. chim.*, t. II, 1866, p. 435.

(²) *Liebig's Ann.*, t. CCLXXXVII, 1895.

(³) *Comptes rendus*, t. XCIX, 1884, p. 239.

(⁴) *Méthodes de transformation des combinaisons organiques*, p. 192.

pérature et de la durée de la réaction, les quantités de nitrile et de carbylamine formées quand on s'adresse à différents cyanures et à différents agents d'alcoylation.

Les résultats devant être d'autant plus exactement comparables qu'on aura opéré dans des conditions plus rigoureusement identiques, j'ai tenu à fixer avec détails une technique qui pût être appliquée à tous les cas.

J'ai chauffé les matières à faire réagir dans de petits tubes scellés. Il faut faire, au sujet de l'iodure d'éthyle qui m'a servi le plus souvent d'agent d'alcoylation, la remarque suivante : lorsqu'on scelle le tube après y avoir introduit le mélange, les vapeurs d'iodure d'éthyle sont décomposées au niveau de la partie chaude du tube et il se fait plus bas un abondant dépôt d'iode. Il y aurait là une notable cause d'erreur, l'iode donnant naissance, en présence du cyanure, à de l'iodure de cyanogène, corps facilement volatil et qui se combine même à froid aux carbylamines. Pour éviter cette cause d'erreur, je place dans le tube le cyanure seul et j'étire à la lampe une longue portion capillaire qui, recourbée, plonge au fond du vase dans lequel est la quantité pesée d'iodure d'éthyle à introduire; il suffit de chauffer légèrement le tube pour que, par refroidissement, l'iodure y pénètre de lui-même. La portion capillaire est alors chauffée légèrement, puis fermée, sans qu'il y ait mise en liberté d'iode.

La réaction terminée, le contenu du tube, additionné par petites portions de 20^{cm³} d'eau, était transvasé dans un ballon et le tube lavé avec une petite quantité d'alcool. On ajoutait 2^{cm³} de lessive de potasse et l'on distillait. Dans ces conditions la première moitié du liquide contient la totalité du nitrile, de la carbylamine et de l'iodure alcoolique; il renferme également de l'ammoniaque et une trace d'acide cyanhydrique. Si l'on opère avec un cyanure autre qu'un cyanure alcalin, susceptible par conséquent de se combiner avec la carbylamine, il faut ajou-

ter, avant de distiller, une demi-molécule de cyanure de potassium. C'est dans le distillat ainsi obtenu que j'ai dosé les deux isomères comme il a été dit précédemment.

Parmi les cyanures j'ai choisi ceux qui sont bien définis, stables et qu'on peut obtenir à l'état anhydre; ce sont les suivants : cyanures de potassium, zinc, nickel, cadmium, cuivre, mercure, argent; ferrocyanures de potassium, plomb, argent; ferricyanures de potassium et d'argent; cobalticyanures de potassium et d'argent; cyanure double de potassium et d'argent.

I. — CYANURE DE POTASSIUM.

On obtient le cyanure de potassium très pur en dissolvant celui du commerce dans l'alcool, évaporant et séchant à l'abri de l'air; on peut se servir avec avantage d'un appareil à extraction continue; le cyanure très pur cristallise dans le ballon.

Action de l'iodure d'éthyle.

Poids de matière		Tempé- rature.	Durée de l'expé- rience.	Carbylamine (C)		Nitrile (N)	
KNC.	C ² H ³ I.			trouvée.	pour 100 de cyanure.	trouvé.	pour 100 de cyanure.
g	g	o	h	g	g	g	g
3,20	7,5	80	2	0	0	0,0247	0,771
3,20	»	»	4	»	»	0,0302	0,943
3,12	»	»	8	»	»	0,0440	1,410
3,10	»	»	16	»	»	0,0522	1,683
3,15	»	100	2	»	»	0,0605	1,920
2,89	»	»	4	»	»	0,1072	3,70
3,00	»	»	6	»	»	0,1760	5,86
3,13	»	»	12	»	»	0,3135	10,01
3,10	»	»	24	»	»	0,6655	21,46
3,18	»	120	2	»	»	0,2533	7,96
3,09	»	»	4	»	»	0,3201	10,35
2,90	»	»	8	»	»	»	»
2,92	»	»	16	»	»	0,5305	18,16
3,01	»	150	2	»	»	0,8225	27,32
2,98	»	»	4	»	»	0,8525	28,61
2,97	»	»	8	»	»	»	»
3,10	»	»	16	»	»	1,4107	45,31

Le rendement théorique était de 84^g,6 pour 100^g de cyanure; le rendement maximum obtenu étant de 45^g,31, on voit que le cyanure de potassium ne réagit pas très facilement sur l'iodure d'éthyle.

Le fait le plus intéressant à noter est celui-ci : dans aucune de ces expériences on n'a pu déceler la présence de carbylamine. L'expérience répétée sur une plus grande quantité de matière (30^g de cyanure de potassium et 75^g d'iodure d'éthyle) ne permet à aucun moment de constater la moindre odeur de carbylamine. Il ne faut toutefois pas conclure de ce fait qu'il ne se forme pas d'isonitrile dans cette réaction. On remarque en effet que, à partir de 100°, le contenu du tube est toujours coloré en jaune et la coloration est d'autant plus intense que la réaction a été effectuée à température plus élevée. Cette coloration n'est pas due à de l'iode, qui ne saurait exister à l'état libre en présence de cyanure de potassium, et d'ailleurs la potasse ne décolore pas l'iodure d'éthyle. Ce dernier distillé laisse un résidu contenant de l'azote et de l'iode et qui résulte vraisemblablement de la combinaison de la carbylamine formée avec l'iodure d'éthyle en excès; ce corps présente en effet tous les caractères que nous avons reconnus au composé qui prend naissance quand on chauffe de la carbylamine et de l'iodure d'éthyle.

Je me suis demandé si d'autres agents d'alcoylation, tels que le sulfate neutre de méthyle ou le sulfovinat de potasse, ne permettraient pas de déceler la formation de carbylamine aux dépens du cyanure de potassium.

Action du sulfate neutre de méthyle.

J'ai mélangé dans un ballon poids égaux (26^g) de sulfate neutre de méthyle et de cyanure de potassium pulvérisé. La réaction ne tarde pas à s'amorcer d'elle-même; la masse s'échauffe considérablement, brunit, et distille un liquide qui est formé d'acétonitrile (14^g pour un rendement

théorique de 16^g, 4) souillé de cyanhydrates et de formiates d'ammoniaque et de méthylamines. Ce liquide ne contient pas trace de carbylamine, qui a été décomposée grâce à l'acidité du sulfate de méthyle; mais il est facile de caractériser les substances provenant de son dédoublement, et en particulier la méthylamine. Le résidu de la réaction dégage d'ailleurs une forte odeur de marée qu'elle tient surtout de la triméthylamine; cette base résulte vraisemblablement de l'action de la monométhylamine sur le sulfate méthylique (1). Cette remarque rend très probable la formation de carbylamine dans cette réaction.

Action du sulfovinat de potasse.

Ce corps est anhydre; maintenu pendant quelque temps dans le vide, il perd complètement son eau de cristallisation; il est indispensable de ne l'employer que complètement privé d'eau, l'eau le saponifiant à chaud et le rendant acide. J'en ai mélangé intimement 34^g avec 13^g de cyanure de potassium dans un ballon, que j'ai chauffé doucement, en surveillant, à l'aide d'un thermomètre plongé dans la masse, la température des corps réagissants et recueillant séparément les portions de liquide distillées à différentes températures; et dans chacune de ces portions j'ai dosé les quantités de carbylamine et de nitrile; j'ai obtenu les résultats suivants dans l'une des expériences :

Températures.	Liquide distillé.	Carbylamine		Nitrile		N C°
		trouvée.	pour 10 de liquide.	trouvé.	pour 10 de liquide.	
90°-110°....	0,3130	0,0957	3,05	0,1963	6,27	2,05
110°-180°....	2,9055	0,0125	0,04	2,7720	9,54	2,38
180°-240°....	3,4187	0	0	3,3010	9,66	∞
240°-260°....	0,1593	0	0	0,0720	»	»

(1) Cette réaction a été utilisée par Dumas, Malaguti et Leblanc pour préparer l'acétonitrile (*Comptes rendus*, t. XXV). M. Auger a fait voir récemment qu'elle en constitue le meilleur mode de préparation.

On voit que, dans ces conditions, le cyanure de potassium donne naissance à de la carbylamine dont la proportion par rapport à la quantité de nitrile formée diminue au fur et à mesure que la température s'élève. Nous reviendrons plus loin sur cette importante observation.

II. — CYANURE D'ARGENT.

Je place à côté de celle du cyanure de potassium l'étude de l'alcoylation du cyanure d'argent, dont le mode de réagir est regardé comme tout différent, afin de faire mieux ressortir les analogies des deux réactions.

Le cyanure d'argent est un précipité blanc caséux qu'on obtient à l'état de pureté en traitant une solution diluée de nitrate d'argent par une dissolution diluée d'acide cyanhydrique et évitant d'ajouter un excès de ce dernier qui redissout partiellement le précipité; séché à 100°, c'est une matière blanche, amorphe, anhydre. E. Meyer constata le premier ⁽¹⁾ que, quand on chauffe à 110° en tube scellé le cyanure d'argent avec l'iodure d'éthyle, on obtient un corps cristallisé qu'il prit pour une combinaison de cyanure d'éthyle et de cyanure d'argent. Schlagdenhauffen ⁽²⁾, opérant à 160°, obtint du cyanure d'éthyle. Lieke ⁽³⁾, cherchant à préparer le cyanure d'allyle, obtint l'allylcarbylamine qu'il prit pour le cyanure. M. Gautier montra que cette réaction donne naissance, non aux cyanures alcooliques, mais à leurs isomères, les carbylamine.

J'ai étudié l'action sur le cyanure d'argent de l'iodure d'éthyle, du sulfate neutre de méthyle et du sulfovinat de potassium.

⁽¹⁾ *J. f. prak. Chemie*, t. LXVIII, 1856, p. 279.

⁽²⁾ *Comptes rendus*, t. XLVII, 1850, p. 740.

⁽³⁾ *Ann. de Chim. et de Phys.*, 1859, p. 112, 316.

Action de l'iodure d'éthyle.

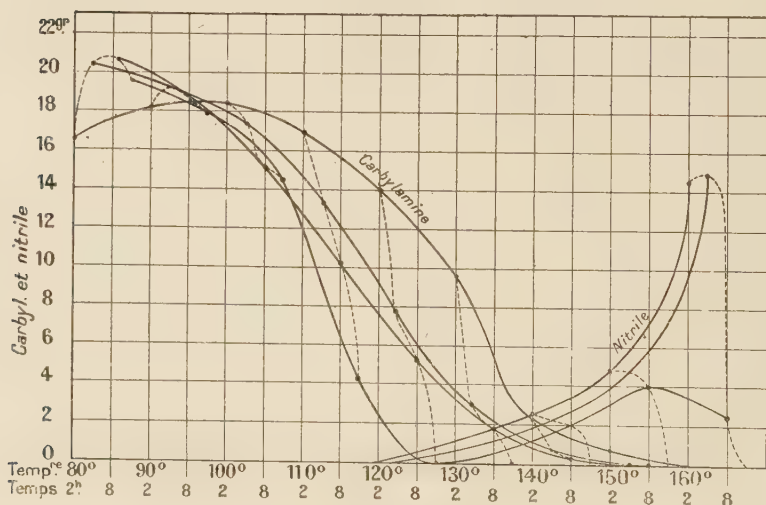
Les conditions des expériences et les résultats obtenus sont réunis dans le Tableau suivant :

Matières.		Tempé- rature.	Durée de l'expé- rience.	Carbylamine (C)		Nitrile (N)		N C.
				trouvée.	pour 100 de Ag Cy.	trouvée.	pour 100 de Ag Cy.	
Ag Cy.	C ² H ⁵ I.			g	g	g	g	
5,136	5	80	2	0,858	16,706	0	0	0
5,028	»	»	»	0,840				
5,320	»	»	4	1,095	20,491	0	0	0
5,295	»	»	»	1,080				
4,998	»	»	8	1,025	20,510	0	0	0
5,110	»	»	»	1,046				
5,030	»	»	»	1,033	19,794	0	0	0
4,993	»	»	16	0,968				
4,895	»	»	»	0,980	18,520	0	0	0
5,009	»	100	2	0,927				
5,112	»	»	4	0,885	17,410	0	0	0
5,083	»	»	»	0,890				
5,015	»	»	8	0,786	15,239	0	0	0
4,930	»	»	»	0,730				
4,975	»	»	16	0,720	14,476	0	0	0
5,150	»	120	2	0,748				
5,040	»	»	»	0,713	7,862	0	0	0
5,109	»	»	4	0,396				
5,029	»	»	»	0,401	5,443	0	0	0
5,080	»	»	8	0,255				
5,112	»	»	»	0,300	»	»	0	0
5,018	»	»	16	»				
4,992	»	130	2	0,506	9,840	0,0630	1,194	0,12
5,149	»	»	»	9,491				
5,110	»	140	2	0,118	2,217	0,1210	2,460	1,10
5,013	»	»	»	0,120		0,1280		
5,113	»	»	»	0,099	»		4,802	5,84
4,899	»	150	2	0,055	0,822	0,242		
4,945	»	»	»	0,034		0,252		
5,030	»	»	»	0,032		0,220		

Matières.		Tempé- rature.	Durée de l'expé- rience.	Carbylamine (C)		Nitrile (N)		$\frac{N}{C}$
				trouvée.	pour 100 de Ag Cy.	trouvé.	pour 100 de Ag Cy.	
5,008	g	o	h	g	g	g	g	∞
4,999	»	»	»	o	o	o,243	4,826	
5,002	»	»	8	o	o	o,240	4,015	»
5,035	»	»	»	o	o	o,203		
5,010	»	»	16	o	o	o,200	o	»
5,002	»	160	2	o	o	o,732	14,634	»
5,010	»	»	4	o	o	o,742	14,810	»
5,012	»	»	8	o	o	o,122	2,434	»
5,113	»	»	16	o	o	o	o	»

Ces chiffres m'ont servi à construire le graphique ci-contre qui permet de suivre la marche du phénomène; je n'y ai toutefois pas fait figurer les variations du rapport $\frac{N}{C}$

Fig. 6.



pour ne pas surcharger la figure; elles dessineraient une sorte de branche d'hyperbole coupée par une parallèle à

l'axe des x ; c'est là un fait très général dans toute la série des cyanures métalliques.

Le rendement théorique en carbylamine est de 20⁶,52 pour 100^g de cyanure. On voit qu'avec le cyanure d'argent on obtient, à basse température (80°) et dans un temps relativement court (de 4 à 8 heures), le rendement théorique. L'aptitude à réagir que présente le cyanure d'argent est la plus grande de celles que j'ai observées, ce qui est en relation avec sa faible chaleur de formation (3^{cal},9); la réaction commence déjà à froid, ainsi que le démontre la coloration jaune immédiate du mélange et l'odeur de carbylamine qui se dégage.

Si l'on examine l'allure de la courbe, on voit que la quantité de composé carbylamino-argentique $\text{AgNC} \cdot \text{C}^2\text{H}^5\text{NC}$, susceptible de donner naissance à de la carbylamine par distillation en présence de cyanure de potassium, diminue progressivement à partir de 80° quand la température s'élève et, pour une même température, lorsque la durée de la réaction augmente; cela tient à la dissociation de ce composé qui met en liberté une quantité croissante de carbylamine. A partir de 120° la dissociation s'accroît, mais donne naissance à un mélange de nitrile et de carbylamine. Au-dessus de 150°, la combinaison argentique n'existe plus; elle est complètement dissociée en carbylamine et nitrile, la proportion de ce dernier augmentant rapidement avec la température; on remarque d'ailleurs que, si la réaction se prolonge trop, le nitrile lui-même disparaît. La marche du phénomène est en somme tout à fait analogue à celle que nous avons observée en dissociant progressivement par la chaleur la combinaison argentique; les deux réactions ne diffèrent que par la présence dans celle-ci d'un excès d'iodure d'éthyle qui fixe la carbylamine libre, comme il est aisé de s'en rendre compte en examinant le contenu du tube. Notons que la formation de nitrile à 160° explique pourquoi, au contraire de

Meyer et de Lieke, Schlagdenhauffen, opérant à cette température, a pu préparer du nitrile pur.

Dans toutes les expériences faites à 80° le contenu du tube était constitué par trois couches : une couche liquide formée d'iodure d'éthyle, une couche sirupeuse légèrement jaune, se prenant par refroidissement en une masse cristalline formée par la combinaison carbylamino-argentique, une couche solide jaune formée d'iodure d'argent. La coloration jaune rougeâtre de la matière s'accroît au fur et à mesure que la température s'élève et que la durée de la réaction augmente ; ce phénomène tient à la facile dissociation du composé argentique qui met en liberté de la carbylamine, laquelle s'unit à l'iodure d'éthyle en excès pour donner cette combinaison iodée dont j'ai fait l'étude ; on la retrouve après distillation du contenu des tubes sous forme d'une matière goudronneuse facile à séparer par le chloroforme. Sa quantité augmente beaucoup avec la température ; à 120° la matière est brun foncé, au delà elle devient noire avec reflets métalliques tenant à la réduction du sel d'argent.

Action du sulfate de méthyle.

Autant le sulfate de méthyle réagissait facilement sur le cyanure de potassium, autant la réaction est difficile quand il s'agit de cyanure d'argent. Au cours d'essais tentés dans le but de substituer à l'iodure de méthyle le sulfate de méthyle du commerce, j'ai pu chauffer à 100° pendant 216 heures consécutives un mélange de 200^g de cyanure d'argent et de 275^g de sulfate de méthyle, sans produire de réaction appréciable. Après avoir de nouveau chauffé 240 heures à 110°, la masse lavée à l'éther et distillée avec une solution saturée de cyanure de potassium a donné une petite quantité d'un liquide acide ne contenant aucune trace de carbylamine, ni de nitrile, renfer-

mant de l'acide formique. Ce fait s'explique par l'acidité du sulfate de méthyle qui, même rectifié et conservé sur du carbonate de potassium sec, colore fortement en rouge le papier de tournesol bleu. Si d'ailleurs on mélange une petite quantité de carbylamine à du sulfate de méthyle, le liquide prend immédiatement une coloration rouge brun foncé en s'échauffant considérablement et toute odeur de carbylamine disparaît.

Action des sulfovinates.

Si l'on chauffe un mélange intime de cyanure d'argent et de sulfovinat de potassium ou de baryum parfaitement desséchés, il ne se forme point de carbylamine, bien que la réaction se produise aisément et qu'un liquide assez abondant se dégage du mélange. Dans le but de rechercher si c'est du nitrile qui prend naissance dans ces circonstances, j'ai fait les expériences suivantes :

Un mélange de 3g⁸ de sulfovinat de baryum et 27⁵ de cyanure d'argent, placé dans un ballon, a été chauffé au bain d'huile dont on élevait très lentement la température. A 90° la distillation commença et, en maintenant la température à 100°, je recueillis, en 3 heures, 4⁵,10 de liquide incolore, complètement dénué de toute odeur d'isonitrile et dans lequel l'analyse ne décéla non plus aucune trace de nitrile.

J'ai placé dans cinq tubes différents un mélange de 3⁸ de cyanure d'argent et 4⁸ de sulfovinat de baryum, et j'ai chauffé ces tubes, après les avoir scellés, aux températures de 80°, 100°, 115°, 130° et 145° pendant 4 heures. Dans aucune de ces expériences je n'ai pu déceler la moindre trace, soit de nitrile, soit de carbylamine.

Si, d'ailleurs, on additionne le sulfovinat de baryum d'une petite quantité d'éthylcarbylamine et qu'on chauffe le mélange, on constate au bout de quelque temps la dis-

parition de l'odeur de la carbylamine, qui est remplacée par une odeur aromatique piquante. Le liquide qui se forme dans cette réaction est de composition très complexe, comme l'indiquent les variations de son point d'ébullition quand on le distille; il contient très peu d'acide cyanhydrique et une notable quantité d'oxyde d'éthyle.

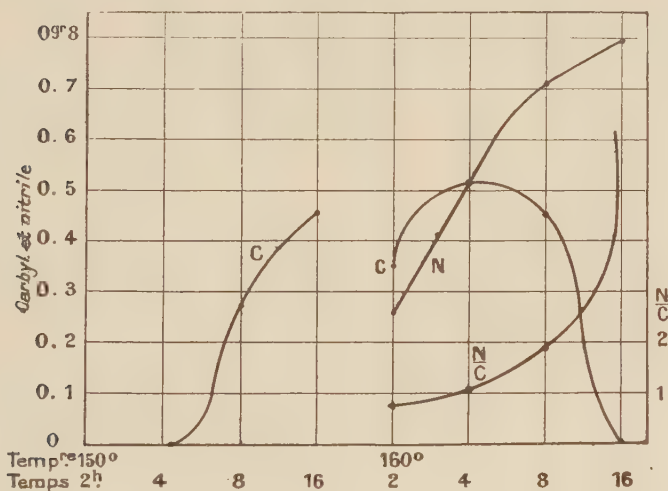
Est-ce le sulfovinate qui réagit ainsi sur la carbylamine? Je ne le pense pas et il suffit, pour s'en convaincre, de rapprocher ce fait de ce qui a été constaté avec le cyanure de potassium; dans ce dernier cas, en effet, la distillation avec le sulfovinate donne naissance à un mélange de nitrile et de carbylamine : cette dernière, en forte proportion, quand on opère à basse température; cette carbylamine s'est donc dégagée en présence du sulfovinate. J'attribue ce fait à ce que ce composé n'agit sur les carbylamines qu'en raison de son acidité, qu'il soit naturellement acide ou qu'il acquière cette acidité sous l'action de la distillation sèche; on sait, en effet, que la solution aqueuse des sulfovinates s'acidifie rapidement, surtout à chaud; sa séparation de l'eau par cristallisation s'opère en présence d'une certaine quantité d'acide libre qui reste fixée sur le sulfovinate. D'autre part, ces corps, même privés d'eau, se décomposent aisément sous l'influence de la chaleur, à température peu élevée, en donnant naissance à un mélange complexe dans lequel figurent l'acide sulfurique et l'acide sulfureux. En présence de cyanure de potassium sec, ces acides seaturent immédiatement en dégageant une quantité correspondante d'acide cyanhydrique, et la carbylamine qui prend naissance se dégage inaltérée, l'acide cyanhydrique étant sans action sur elle. Il en va tout autrement s'il s'agit de cyanure d'argent, qui ne perd que difficilement de l'acide cyanhydrique sous l'action de l'acide sulfurique et ne permet pas la saturation de cet acide. Le fait suivant vient à l'appui de cette hypothèse : si l'on mélange le sulfovinat

de baryum avec une petite quantité de cyanure de potassium, avant de le mêler au cyanure d'argent, et si l'on chauffe le mélange ainsi obtenu, il se dégage immédiatement une grande quantité de carbylamine. Ainsi se trouve expliqué ce fait en apparence paradoxal de la non-identité d'action des sulfovinates sur les cyanures d'argent et de potassium.

III. — CYANURE DE ZINC.

Le cyanure de zinc est un corps blanc amorphe, anhydre, insoluble dans l'eau, qu'on obtient en précipitant une solution d'acétate de zinc par l'acide cyanhydrique dilué.

Fig. 7.



Les auteurs qui ont cherché à le faire réagir sur l'iode d'éthyle ont remarqué qu'il n'entre que très difficilement en réaction. Schlagdenhauffen ⁽¹⁾ note qu'il ne se produit aucune réaction même à 160°. Pour Calmels ⁽²⁾,

⁽¹⁾ Loc. cit.

⁽²⁾ Loc. cit.

il faut chauffer 2 jours pour opérer une transformation appréciable en éthylcarbylamine.

Le Tableau et le graphique ci-contre (*fig. 7*) montrent dans quelles conditions j'ai opéré et indiquent les résultats obtenus.

Matières.		Tempé- rature.	Durée de l'expé- rience.	Carbylamine (C)		Nitrile		N C
ZnCy ² .	C ² H ⁵ I.			trouvée.	pour 100 de ZnCy ² .	trouvé.	pour 100 de ZnCy ² .	
3,03 ^g	8 ^g	100 ^o	16 ^h	0 ^g	0 ^g	0 ^g	0 ^g	0
3,10	»	120	»	0	0	0	0	»
3,8	»	140	»	0	0	0	0	»
3,12	»	150	2	0	0	0	0	»
3,02	»	»	4	0	0	0	0	»
3,00	»	»	8	0,0082	0,27	0	0	»
3,05	»	»	16	0,0137	0,45	0	0	0
3,08	»	160	2	0,0110	0,35	0,0082	0,26	0,74
3,13	»	»	4	0,0160	0,51	0,0165	0,52	1,02
3,06	»	»	8	0,0137	0,45	0,0220	0,71	1,57
3,10	»	»	16	0	0	0,0247	0,79	∞

Le rendement théorique étant de 94^g pour 100^g de cyanure de zinc, on voit que ce composé ne réagit presque pas sur l'iodure d'éthyle, même à la température élevée et pendant un temps prolongé.

Le contenu des tubes chauffés à 150^o présente une coloration jaune orangé qui va en s'accroissant au fur et à mesure que la température et la durée de l'expérience augmentent; comme dans les cas précédents, ce fait tient à ce qu'une partie de la carbylamine rendue libre par dissociation de la combinaison zincique s'unit à l'iodure d'éthyle. Il y a toujours une forte pression de gaz dans les tubes, ce qui indique une réaction secondaire.

L'examen du graphique montre que, comme dans le cas du cyanure d'argent, la carbylamine prend naissance avant le nitrile, que la quantité de ce dernier s'accroît

d'une façon continue, tandis que, dans certaines conditions, la quantité de carbylamine diminue jusqu'à devenir nulle.

IV. — CYANURE DE CADMIUM.

C'est un corps peu soluble dans l'eau, qu'on obtient en précipitant une solution saturée de sulfate de cadmium par une solution très concentrée de cyanure de potassium pur; il se dépose en même temps du sulfate de potassium qu'on enlève par lavage; on obtient ainsi un corps blanc, cristallin, anhydre, qui répond exactement à la composition CdCy^2 (¹). J'ai fait réagir sur ce corps l'iode d'éthyle dans les conditions suivantes :

Matières.		Tempé- rature.	Durée de l'expé- rience.	Carbylamine		Nitrile		N C
CdCy^2 .	$\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$.			trouvée.	pour 100 de CdCy^2 .	trouvé.	pour 100 de CdCy^2 .	
^g 4,10	^g 7,5	^o 80	^h 4	^g 0	^g 0	^g 0	^g 0	»
4,08	»	100	»	0	0	0	0	»
4,01	»	120	»	0,0192	0,47	0	0	0
4,02	»	140	»	0,0330	1,82	0,0550	1,36	0,74
4,04	»	150	2	0,0522	1,29	0,0797	1,97	1,52
4,01	»	»	4	0,0440	1,09	0,0770	1,92	1,76
4,05	»	»	8	0,0330	0,81	0,0715	1,76	2,17
4,01	»	»	16	0	0	0,0440	1,09	∞
4,02	»	160	4	0	0	0,0780	1,94	»

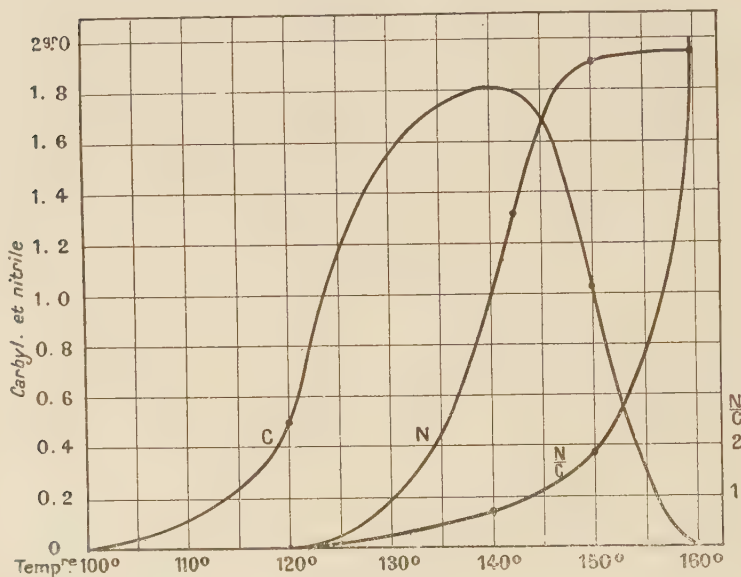
Le rendement théorique étant de 33^g,53 pour 100^g de cyanure de cadmium, on voit que la réaction ne s'effectue qu'entre de faibles quantités de matière; il faut, toutefois, noter qu'une petite quantité de carbylamine passe à l'état de composé iodé.

Si l'on examine le contenu du tube, on voit qu'à 140°, température à laquelle on obtient le rendement maximum, il est réparti en trois couches comme dans le cas du cya-

(¹) JOANNIS, *Ann. de Chim. et de Phys.*, 5^e série, t. XXVI, p. 506.

nure d'argent : une couche supérieure formée d'iodure d'éthyle coloré en jaune, une couche solide blanche cristalline et une couche brune. A l'ouverture du tube, on perçoit une forte odeur de carbylamine.

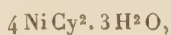
Fig. 8.



Quant à la marche générale de la réaction, le graphique fait voir qu'elle est analogue à celle que nous avons observée avec les cyanures précédents : formation de carbylamine, puis formation de nitrile dont la quantité croît avec la température, tandis que celle de la carbylamine diminue pour devenir nulle à 160°.

V. — CYANURE DE NICKEL.

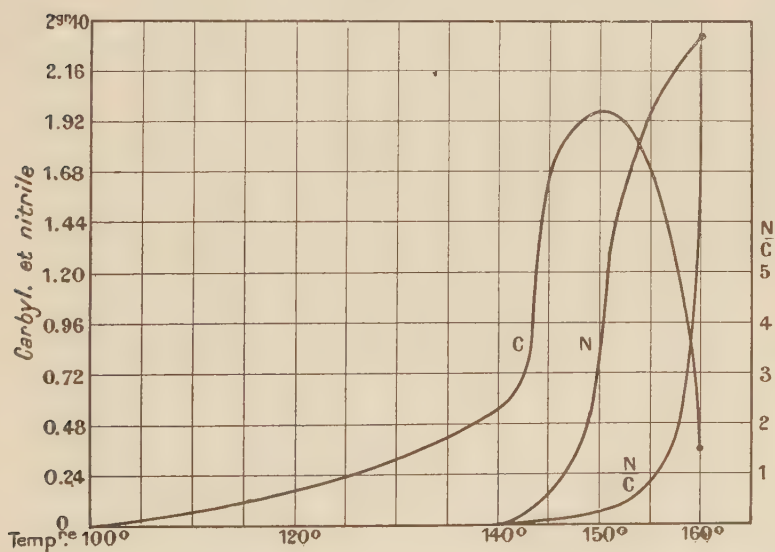
On obtient ce composé en précipitant une solution d'un sel de nickel par une solution de cyanure de potassium; c'est un précipité vert pomme de formule



qui perd son eau à 200° et se présente alors sous la forme d'un corps amorphe brun. Il m'a donné, avec l'iode, les résultats suivants :

Matières.		Tempé- rature.	Durée de l'expé- rience.	Carbylamine		Nitrile		$\frac{N}{C}$
Ni Cy ² .	C ² H ³ I.			trouvée.	pour 100 de Ni Cy ² .	trouvée.	pour 100 de Ni Cy ² .	
3,02	8,5	80 ^o	4 ^h	0	0	0	0	»
2,94	»	100	»	0	0	0	0	»
3,01	»	120	»	0,0055	0,78	0	0	»
3,02	»	140	»	0,0165	0,54	0	0	»
3,04	»	150	2	0,0247	0,81	0	0	0
3,08	»	»	4	0,0605	1,96	0,0275	0,89	0,45
3,01	»	»	8	0,0687	2,28	0,0605	2,00	0,87
3,01	»	»	16	0,0440	1,46	0,0660	2,19	1,50
3,05	»	160	2	0,0220	0,72	0	0	0
3,10	»	»	4	0,0110	0,35	0,0687	2,25	6,31
2,98	»	»	8	0	0	0,0632	2,15	∞
2,94	»	»	16	0	0	0,0550	1,87	»

Fig. 9.



Le rendement théorique étant de 49^g,54 pour 100^g de cyanure de nickel, on voit que l'iodure d'éthyle ne réagit que difficilement sur ce cyanure.

Comme dans les expériences précédentes, on remarque que, à partir de 100°, l'iodure d'éthyle se colore en jaune et que cette coloration augmente avec la température.

Le graphique ci-contre (*fig. 9*) permet de suivre la marche de la réaction et conduit aux mêmes conclusions que nous avons déjà formulées à propos des cyanures précédents.

VI. — CYANURE DE CUIVRE.

Il existe plusieurs cyanures de cuivre : un cyanure cuivreux, un cyanure cuivrique et des cyanures cuivroso-cuivriques. Le cyanure cuivreux est stable; le cyanure cuivrique, au contraire, se décompose rapidement en dégageant du cyanogène (¹). Mes expériences ont porté sur le cyanure cuivreux. J'ai préparé ce composé par l'action de l'acide cyanhydrique sur le chlore cuivreux en solution chlorhydrique. Étant donnée l'extrême facilité avec laquelle s'altère cette solution au contact de l'air, il y a lieu de prendre certaines précautions pour obtenir le cyanure pur. La solution incolore de chlorure cuivreux obtenue par réduction du chlorure cuivreux par le cuivre est décantée par pression de gaz carbonique et reçue dans un matras plein de gaz carbonique; on l'additionne d'une solution concentrée d'acide cyanhydrique en refroidissant fortement; à chaque addition, il se forme un précipité cailleboté qui disparaît d'abord par agitation, puis persiste; on ajoute de l'acide cyanhydrique jusqu'à précipitation intégrale. Un excès d'eau précipite complètement le cyanure cuivreux qui est lavé par décantation et séché à 120°; on obtient ainsi un corps d'aspect tout à fait ana-

(¹) Pagenstecher N.

logue à celui du cyanure d'argent et qui répond exactement à la formule Cu^2Cy^2 . J'ai fait agir l'iodure d'éthyle sur ce cyanure dans les conditions suivantes :

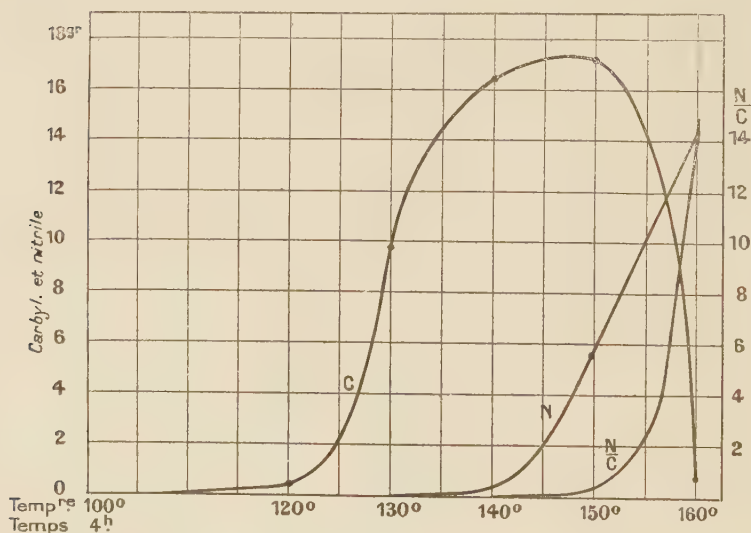
Matières.		Tempé- rature.	Durée de l'expé- rience.	Carbylamine		Nitrile		N C
				trouvée.	pour 100 de Cu^2Cy^2 .	trouvée.	pour 100 de Cu^2Cy^2 .	
Cu^2Cy^2 .	$\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$.							
5,04	5	80	2	0	0	0	0	0
5,07	»	»	4	0	0	0	0	0
5,15	»	»	8	0	0	0	0	0
5,11	»	»	16	0,0082	0,16	0	0	0
5,09	»	100	2	0	0	0	0	0
5,05	»	»	4	0	0	0	0	0
5,00	»	»	8	0,0137	0,27	0	0	0
5,00	»	»	16	0,0220	0,44	0	0	0
4,97	»	120	2	0	0	0	0	0
5,12	»	»	4	0,0137	0,26	0	0	0
5,03	»	»	8	0,0165	0,32	0	0	0
5,07	»	»	16	0,0230	0,45	0,0110	0,21	0,46
5,02	»	130	4	0,4950	9,86	0,0030	0,06	0,006
5,10	»	140	4	0,8250	16,17	0,0085	0,16	0,009
5,06	»	150	2	0,7205	14,23	0,2695	5,32	0,37
5,08	»	»	4	0,8774	17,27	0,2805	5,52	0,31
5,01	»	»	8	0,8480	16,92	0,3080	6,14	0,36
5,00	»	»	16	0,8030	16,06	0,3300	6,60	0,41
5,03	»	160	2	0,0715	1,42	0,7150	14,21	10,00
5,05	»	»	4	0,0495	0,98	0,7370	14,59	14,88
5,08	»	»	8	0,0330	0,64	0,7425	14,61	22,82
5,10	»	»	16	0,0110	0,21	0,7480	14,68	69,52

Le rendement théorique était de 30^g,7 pour 100^g de cyanure de cuivre; ce cyanure est donc celui qui, après le cyanure d'argent, présente le plus d'aptitude à réagir sur l'iodure d'éthyle.

Dans les conditions où l'on a obtenu le rendement maximum (17^g,27 de carbylamine pour 100^g de cyanure), le tube contenait une matière cristalline jaune brun, surmontée d'un peu d'iodure d'éthyle coloré en jaune et de

belles aiguilles jaunes tapissant la paroi de la partie supérieure du tube. A l'ouverture du tube, on ne percevait aucune odeur de carbylamine, ce qui prouve que la combinaison de carbylamine et de cyanure cuivreux est plus stable que la combinaison argentique correspondante. Toutefois, à partir de 120° , la coloration du contenu des tubes indique la formation du composé iodé qui résulte de l'action de la carbylamine sur l'iodure d'éthyle; on en conclut que la combinaison cuivreuse se dissocie pour

Fig. 10.



donner de la carbylamine libre, à une température inférieure à celle qui détermine l'isomérisation. Le cyanure cuivreux se comporte donc d'une façon tout à fait analogue au cyanure d'argent, qu'il ne saurait toutefois remplacer dans la préparation des carbylamines, à cause de sa moindre aptitude à réagir.

Le graphique ci-contre (*fig. 8*) représente la marche du phénomène. Il faut conclure de cette étude que le

cyanure cuivreux réagissant sur l'iodure d'éthyle donne naissance uniquement à de la carbylamine qui se combine au cyanure. Cette combinaison se dissocie sous l'influence de la chaleur en donnant naissance d'abord à de la carbylamine pure, puis à un mélange de carbylamine et de nitrile dans lequel la proportion de nitrile augmente, tandis que celle de carbylamine diminue.

VII. — CYANURE DE MERCURE.

Le cyanure mercurique est un sel blanc, cristallisé en prismes anhydres qu'on peut se procurer à l'état de pureté dans le commerce. Schlagdenhauffen ⁽¹⁾, en chauffant le cyanure de mercure avec de l'iodure d'éthyle en présence de l'alcool à 120°, a obtenu le cyanure d'éthyle. Calmels ⁽²⁾, en opérant avec de l'iodure de méthyle à 110°, aurait obtenu la méthylcarbylamine. J'ai fait l'étude de cette réaction dans les conditions suivantes :

Matières.		Tempé- rature.	Durée de l'expé- rience.	Carbylamine		Nitrile		N C̄
				trouvée.	pour 100 de Hg Cy ² .	trouvée.	pour 100 de Hg Cy ² .	
Hg Cy ² .	C ² H ⁵ I.							
5,10	5	80	2	0	»	0	»	»
5,08	»	»	4	0	»	0	»	»
5,01	»	»	8	0	»	0	»	»
4,96	»	»	16	0	»	0	»	»
5,12	»	100	2	0	»	0	»	»
5,05	»	»	4	0	»	0	»	»
5,02	»	»	8	0	»	0	»	»
5,11	»	»	16	0	»	0	»	»
5,09	»	120	2	0	»	0	»	»
5,0	»	»	4	0	»	0,0275	0,55	»
5,04	»	»	8	0	»	0,0440	0,87	»
,02	»	»	16	0	»	0,0550	1,09	»

⁽¹⁾ *Loc. cit.*

⁽²⁾ *Loc. cit.*

Matières. Hg Cy ² . C ² H ⁵ I.		Tempé- rature.	Durée de l'expé- rience.	Carbylamine		Nitrile		N C
				trouvée.	pour 100 de Hg Cy ² .	trouvée.	pour 100 de Hg Cy ² .	
5,01	»	130	4	0	»	0,1760	3,51	»
5,10	»	140	4	0	»	0,1475	2,89	»
5,08	»	150	2	0	»	0,1100	2,16	»
5,05	»	»	4	0	»	0,1265	2,50	»
5,11	»	»	8	0	»	0,1100	2,15	»
4,97	»	»	16	0	»	»	»	»

Le rendement théorique étant de 43^g,6 pour 100^g de cyanure de mercure, il semble donc que, au contraire des cyanures d'argent et de cuivre, celui de mercure ne réagisse que fort peu avec l'iodure d'éthyle; en réalité, la remarque suivante montre qu'il n'en est pas ainsi.

Dans aucune de ces expériences, je n'ai pu constater la formation de carbylamine, je n'en ai même jamais observé l'odeur soit à l'ouverture du tube, soit après distillation en présence de cyanure de potassium; il faut donc admettre, soit qu'il ne s'en forme pas, soit que, ainsi que je l'ai observé avec le cyanure de potassium, la carbylamine formée, ne donnant pas avec le cyanure mercurique de combinaison stable, s'unisse à l'iodure d'éthyle. En fait, dès la température de 100°, si l'on prolonge l'expérience entre 8 et 16 heures, on constate une coloration jaune de l'iodure d'éthyle et cette coloration ne fait qu'augmenter avec la température; à 120° les tubes renferment trois couches superposées : une couche d'iodure d'éthyle, une couche solide blanc jaunâtre, une couche brun foncé. Aux températures plus élevées, il n'y a plus que deux couches : de l'iodure d'éthyle brun et une matière sirupeuse noire. Cette matière est un mélange d'iodure mercurique et d'une substance goudronneuse soluble dans l'eau, qui présente tous les caractères de ce composé d'iodure d'éthyle et de carbylamine précédemment décrit. Il est donc démontré

par là que le cyanure de mercure se comporte, au point de vue de la réaction avec l'iodure d'éthyle, comme les sels correspondants des métaux voisins, cuivre et argent; il en diffère en ce qu'il ne donne pas de combinaison stable avec l'éthylcarbylamine qui prend naissance. Rappelons que sa solubilité dans l'eau est un autre caractère qui le sépare des cyanures des métaux lourds.

Si l'on chauffe un mélange de 25^g de cyanure mercurique et 33^g de sulfovinat de potassium bien sec, le mélange fond et dégage du cyanogène sans qu'il distille tout d'abord aucune quantité de liquide; vers 150° on recueille seulement une très faible quantité d'un liquide qui possède des propriétés entièrement irritantes, rappelant celles des éthers isocyaniques; il ne se forme ni carbylamine, ni nitrile.

VIII. — CYANURE DOUBLE D'ARGENT ET DE POTASSIUM.

On prépare ce sel en ajoutant à une solution de nitrate d'argent une solution de cyanure de potassium, jusqu'à redissolution du précipité de cyanure d'argent qui se forme d'abord; par cristallisation, on obtient un corps blanc anhydre qui répond à la formule AgCy, KCy . L'iodure d'éthyle agit sur ce corps de la façon suivante :

Matières.		Tempé- rature.	Durée de l'expé- rience.	Carbylamine		Nitrile	
cyan.	$\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$.			trouvée.	pour 100 de cyanure.	trouvée.	pour 100 de cyanure.
5,03	^g	^o 80	^h 2	^g 0	^g 0	^g 0	^g 0
5,01	»	»	4	0	0	0	0
5,05	»	»	8	0	0	0	0
4,98	»	»	16	0	0	0	0
4,97	»	100	2	0	0	0	0
4,96	»	»	4	0	0	0	0
5,10	»	»	8	0	0	0	0
5,08	»	»	16	0	0	0	0

Matières		Tempé- rature.	Durée de l'expé- rience.	Carbylamine		Nitrile	
cyan.	C ² H ⁵ I.			trouvée.	pour 100 de cyanure.	trouvée.	pour 100 de cyanure.
g	g	o	h	g	g	g	g
5,08	»	120	2	0	0	0	0
5,07	»	»	4	0	0	0	0
5,0	»	»	8	0	0	0,0110	0,220
5,0	»	»	16	0	0	0,0220	0,440
4,91	»	150	2	0	0	0	0
5,01	»	»	4	0	0	0,0055	0,099
5,02	»	»	8	0	0	0,0275	0,547
0,01	»	»	16	0	0	0,0880	1,756

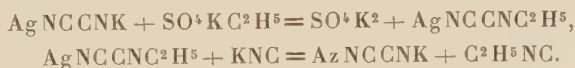
Le rendement théorique étant de 55^g,2 pour 100^g de cyanure, on voit quelle faible tendance à réagir possède ce sel. De plus, dans aucune de ces expériences on n'a pu déceler la formation de carbylamine, dont on ne perçoit même pas l'odeur, soit à l'ouverture des tubes, soit après distillation de leur contenu en présence de cyanure de potassium et d'eau. Il faut d'ailleurs noter ici, comme précédemment, la formation à partir de 120° de la combinaison iodo-azotée déjà signalée.

Ce composé ne possède pas l'aptitude à réagir que présentent les sels d'argent, il se comporte bien plutôt comme un sel de potassium; on considère d'ailleurs aujourd'hui ce corps comme le sel de potassium de l'acide argentocyanhydrique AgCy²H (1). Dans ces conditions, l'iodure d'éthyle devrait donner naissance à un éther de cet acide : l'argentocyanure d'éthyle; mais ce corps serait précisément le cyanure double d'argent et de carbylamine qu'on obtient à partir du cyanure d'argent et dont nous avons étudié la dissociation; nous avons vu que, au-dessus de 120°, ce composé donne naissance à un mélange de nitrile et de carbylamine, cette dernière en faible quantité et apte à s'unir à l'iodure d'éthyle. Il faut donc conclure

(1) EULER, *Ber.*, t. XXXVI, 1903, p. 1854.

que le cyanure double d'argent et de potassium réagit sur l'iodure d'éthyle comme s'il constituait un argentocyanure de potassium, dont l'éther ne se forme qu'à une température où il n'est plus stable et se décompose complètement en nitrile et carbylamine.

C'est ce que montre l'action des sulfovinates sur le cyanure double de potassium et d'argent. Si, en effet, on chauffe dans un petit ballon en agitant un mélange équimoléculaire de ce sel et de sulfovinat de potassium sec, on voit la masse fondre en un liquide épais et jaunâtre qui dégage une odeur intense de carbylamine, sans qu'il distille aucun liquide si l'on opère à température aussi basse que possible. Par refroidissement on obtient une masse à texture cristalline qui, épuisée par l'eau, laisse comme résidu la combinaison carbylamino-argentique. Il faut donc admettre que c'est bien comme sel de potassium que réagit le cyanure double d'argent et de potassium, en présence des agents d'alcoylation, et que le produit de cette réaction doit être considéré comme un argentocyanure d'éthyle décomposable par le cyanure de potassium :



On voit que, dans cette réaction, on obtient de la carbylamine sans que le cyanure d'argent entre en réaction et intervienne autrement que pour fixer la carbylamine formée et que, de plus, on régénère le composé d'où l'on part. Aussi me suis-je demandé si cette réaction ne pourrait pas être appliquée à la préparation des carbylamines; mais des quelques essais que j'ai effectués il résulte que les rendements obtenus sont plus faibles qu'en partant du cyanure d'argent; en revanche, la carbylamine est très pure.

IX. — FERROCYANURE DE POTASSIUM.

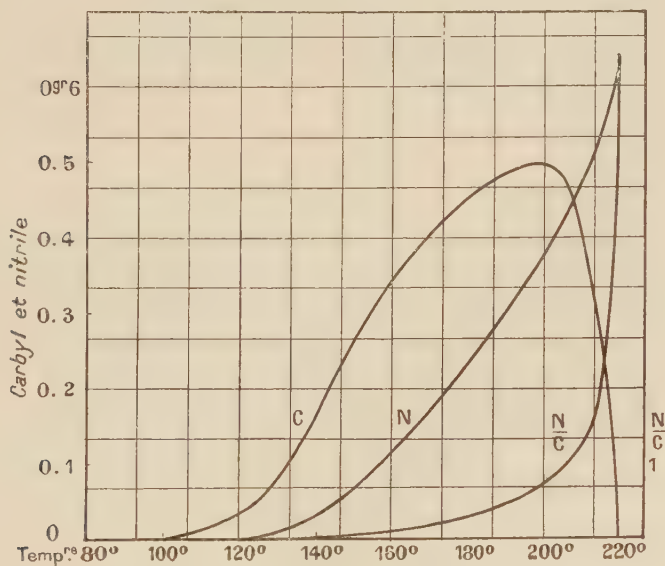
Ce sel cristallise avec 3^{mol} d'eau qu'il perd à 100° . Je l'ai fait réagir sur l'iodure d'éthyle dans les conditions suivantes; comme l'étude des cyanures simples a montré que l'action du temps sur la réaction se ramène à celle de la température, une température plus élevée produisant le même effet qu'une durée de réaction plus considérable, je me suis borné, pour ce qui concerne les cyanures complexes, à faire l'étude d'une seule variable, la température, en donnant à toutes les expériences la durée uniforme de 4 heures.

Matières.		Tempé- rature.	Durée des expé- riences.	Carbylamine		Nitrile		$\frac{N}{C}$
Ferro- cyan.	C^2H^5I .			trouvée.	pour 100 du cyan.	trouvée.	pour 100 du cyan.	
$5,02^g$	10^g	80^o	4^h	0^g	0^g	0^g	0^g	»
$5,05$				0		0		
$5,02$	»	100	»	0	0	0	0	»
$5,04$				0		0		
$5,02$	»	120	»	$0,0025$	$0,04$	0	0	0
$5,02$				$0,0025$		0		
$5,01$	»	140	»	$0,0082$	$0,17$	$0,0015$	$0,04$	$0,23$
$5,04$				$0,0095$		$0,0020$		
$5,03$	»	160	»	$0,0165$	$0,34$	$0,0070$	$0,14$	$0,41$
$5,02$				$0,0170$		$0,0070$		
$5,06$	»	180	»	$0,0232$	$0,47$	$0,0121$	$0,24$	$0,51$
$5,07$				$0,0222$		»		
$5,02$	»	200	»	$0,0241$	$0,50$	$0,0185$	$0,37$	$0,74$
$5,03$				$0,0256$		»		
$5,03$	»	220	»	0	0	$0,0416$	$0,63$	∞
$5,01$				0		»		

Le rendement théorique étant de $59^g,7$ pour 100^g de ferrocyanure de potassium, on voit que ce sel ne réagit que fort peu sur l'iodure d'éthyle.

Quant à la réaction, elle est identique, dans son allure générale, à celles que j'ai étudiées en partant des cyanures simples. A l'ouverture des tubes on ne sentait, dans le cas présent, aucune odeur d'isonitrile; cette odeur était, au contraire, extrêmement vive après la distillation du contenu du tube en présence de cyanure de potassium et de potasse. D'où il faut conclure que la carbylamine était tout d'abord contenue dans une combinaison non dissociable à la température ordinaire et d'où la distillation a eu pour effet de la dégager. Cette combinaison était d'ailleurs dissociable sous l'action de la chaleur, car, d'une part, de la carbylamine libre s'est unie à l'iodure d'éthyle et, d'autre part, une certaine quantité de nitrile

Fig. 11.



a pris naissance à partir de 140°. Le graphique ci-contre (fig. 11) est d'ailleurs tout à fait analogue aux précédents.

Quelle est, dans le cas présent, la combinaison dissociable qui prend naissance? C'est, sans aucun doute, du ferrocyanure d'éthyle. Buff ⁽¹⁾, en faisant passer à froid un courant d'acide chlorhydrique dans une solution d'acide ferrocyanhydrique dans l'alcool absolu, avait obtenu un corps cristallisé qui, desséché sur de la chaux vive, répondait à la formule d'un ferrocyanure d'éthyle. M. Freund ⁽²⁾ a montré que le corps ainsi obtenu n'a nullement cette constitution; mais il a réussi à préparer le ferrocyanure d'éthyle en faisant réagir l'iodure d'éthyle sur le ferrocyanure d'argent. Il obtint ainsi un corps cristallisé qui se détruit vers 212° avec dégagement d'isonitrite; on voit que, d'après les expériences qui viennent d'être rapportées, c'est bien entre 200° et 212° qu'on observe la destruction de la combinaison formée. Nous allons voir, en faisant l'étude des ferrocyanures de plomb et d'argent, que la réaction est analogue et peut s'expliquer de la même façon.

X. — FERROCYANURE DE PLOMB.

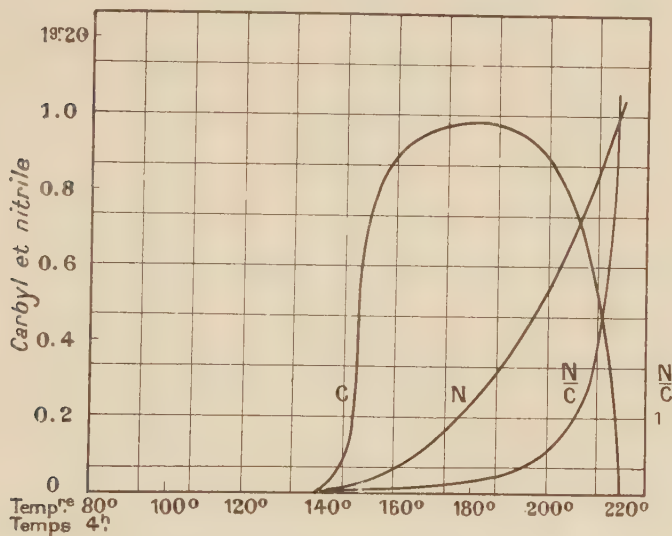
Ce corps s'obtient en précipitant une solution d'acétate de plomb en grand excès par le ferrocyanure de potassium, lavant à chaud par décantation aussi longtemps que le liquide se colore en jaune, essorant à la trompe, lavant à l'alcool et séchant à 100°; c'est une poudre blanche anhydre. M. Freund remarque que, à l'inverse du sel d'argent, il ne semble pas attaqué par l'iodure d'éthyle; en fait, il réagit très peu, comme le montrent les chiffres suivants :

⁽¹⁾ *Ann. Chem.*, t. XCI, p. 253.

⁽²⁾ *Ber.*, t. XXI, p. 931.

Matières.		Tempé- rature.	Durée des expé- riences.	Carbylamine		Nitrile		$\frac{N}{C}$.
Ferro- cyan.	C^2H^5I .			trouvée.	pour 100 de cyan.	trouvé.	pour 100 de cyan.	
6,03	6 ^g	80 ^o	4 ^h	0 ^g	0 ^g	0 ^g	0 ^g	»
6,01	»	100	»	0	0	0	0	»
5,89	»	120	»	0	0	0	0	»
5,98	»	140	»	0	0	0	0	0
6,02	»	160	»	0,0550	0,91	0,0030	0,05	0,05
6,0	»	180	»	0,0580	0,96	0,0138	0,23	0,25
6,01	»	200	»	0,0560	0,93	0,3056	0,51	0,55
6,05	»	220	»	0	0	0,741	1,14	∞

Fig. 12.



XI. — FERROCYANURE D'ARGENT.

On prépare le ferrocyanure d'argent en précipitant une solution de nitrates d'argent par du ferrocyanure de potassium; on obtient un précipité blanc tout à fait analogue au cyanure d'argent; il bleuit au contact de l'air, lentement

à froid, rapidement à chaud et se décompose à 100°, s'il est humide, en dégagant de l'acide cyanhydrique; pour le sécher rapidement il suffit de le laver à l'alcool, puis à l'éther et de l'abandonner dans le vide sur l'acide sulfurique; ainsi préparé il se présente sous forme d'un corps blanc jaunâtre qui répond à la formule $\text{Cy}^6\text{FeAg}^4\text{H}^2\text{O}$. C'est à l'aide de ce sel que Freund a préparé le ferrocyanure d'éthyle. J'ai obtenu les résultats suivants :

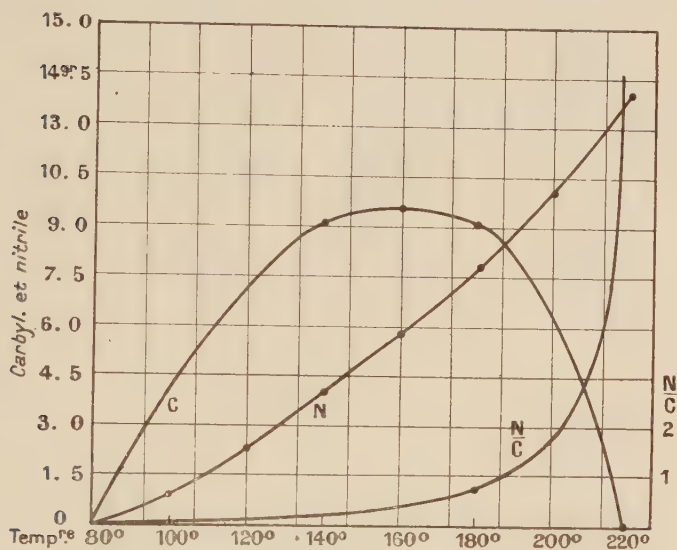
Matières.		Tempé- rature.	Durée des expé- riences.	Carbylamine		Nitrile		N. C.
Ferro- cyan.	$\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$.			trouvée.	pour 100 de cyan.	trouvé.	pour 100 de cyan.	
5,15 } 5,07 } 5,01 } 5,09 } 5,10 } 5,12 }	5 } 5 } » } » } » } » }	80 } 100 } 120 } 140 } 160 } 180 }	4 } » } » } » } » } » }	$\left\{ \begin{array}{l} 0,0165 \\ 0,0170 \\ 0,0220 \\ 0,2100 \\ 0,3850 \\ 0,3545 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,325 \\ 4,265 \\ 7,230 \\ 9,445 \\ 9,670 \\ 9,225 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 0 \\ 0,0605 \\ 0,0580 \\ 0,1400 \\ 0,1350 \\ 0,2145 \\ 0,2135 \\ 0,3025 \\ 0,3022 \\ 0,4150 \\ 0,4110 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0 \\ 1,165 \\ 2,685 \\ 4,265 \\ 6,045 \\ 8,185 \end{array} \right\}$	» 0,27 0,37 0,45 0,62 0,88
5,06 } 5,02 } 4,98 } 5,02 }	» } » } » } » }	200 } 220 } 220 } 220 }	» } » } » } » }	$\left\{ \begin{array}{l} 0,3130 \\ 0,3210 \\ 0 \\ 0 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 6,285 \\ 0 \\ 0 \\ 0 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 0,5200 \\ 0,5100 \\ 0,6620 \\ 0,6800 \end{array} \right\}$	$\left\{ \begin{array}{l} 10,210 \\ 13,865 \\ \infty \end{array} \right\}$	1,62

On voit que le ferrocyanure d'argent réagit beaucoup mieux que les sels de potassium et de plomb (rendement théorique 28^g, 8 pour 100^g de ferrocyanure).

Le contenu des tubes, qui ne présente aucune odeur d'isonitrile, est constitué par un mélange de ferrocyanure d'éthyle en belles aiguilles blanches soyeuses, d'iodure d'argent et de ferrocyanure d'argent en excès qui le colore en bleu; l'iodure d'éthyle se colore en brun au fur et

à mesure que la température s'élève. Le graphique ci-contre montre que la marche de la réaction est tout à fait analogue à celle que présentent les autres ferrocyanures et en général tous les cyanures.

Fig. 13.



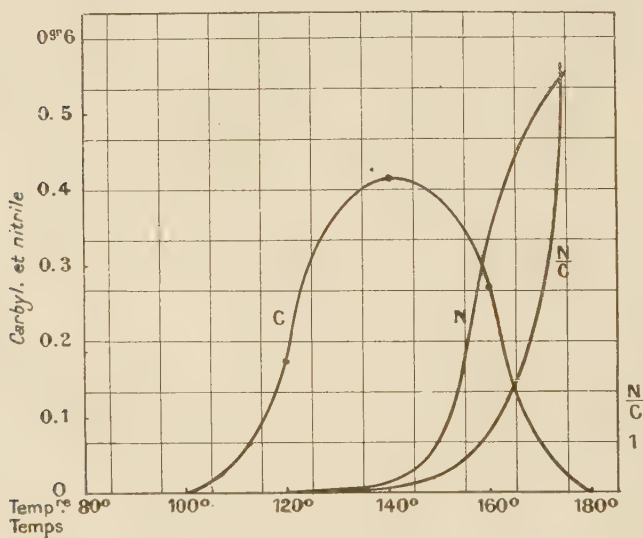
On peut résumer comme il suit les résultats obtenus avec les ferrocyanures : les ferrocyanures métalliques en réagissant sur l'iodure d'éthyle donnent naissance à du ferrocyanure d'éthyle ; ce composé se dissocie sous l'influence de la chaleur en un mélange de nitrile et de carbylamine dans lequel la proportion de nitrile augmente avec la température ; le ferrocyanure d'éthyle est complètement détruit à 220°.

XII. — FERRICYANURE DE POTASSIUM.

Ce sel cristallise anhydre ; il suffit de le laisser quelques heures à 100° pour l'obtenir complètement privé d'eau. Il donne avec l'iodure d'éthyle les résultats suivants :

Matières.		Tempé- rature.	Durée des expé- riences.	Carbylamine		Nitrile		$\frac{N}{C}$
Ferri- cyan.	C^2H^3I .			trouvée.	pour 100 de cyan.	trouvée.	pour 100 de cyan.	
$6,12$	10	80	4	0	0	0	0	0
$6,01$	$»$	$»$	$»$	0	0	0	0	0
$6,06$	$»$	100	$»$	0	0	0	0	0
$6,03$	$»$	$»$	$»$	0	0	0	0	0
$6,0$	$»$	120	$»$	$0,0110$	$0,185$	0	0	0
$6,11$				$0,0120$		0		
$6,07$	$»$	140	$»$	$0,0275$	$0,415$	$0,0027$	$0,0465$	$0,11$
$6,01$				$0,0234$		$0,0030$		
$6,03$	$»$	160	$»$	$0,0165$	$0,275$	$0,0220$	$0,370$	$1,34$
$5,98$				$0,0170$		$0,0235$		
$6,0$	$»$	180	$»$	0	0	$0,0335$	$0,55$	∞

Fig. 14.



Cette réaction est, on le voit, tout à fait analogue avec celle que nous avons observée avec les ferrocyanures.

XIII. — FERRICYANURE D'ARGENT.

On obtient ce sel en traitant une solution de nitrate d'argent par le ferricyanure de potassium; c'est un précipité orangé qui, séché à 100°, devient vert en perdant de l'acide cyanhydrique; pour l'obtenir anhydre je l'essorais à la trompe et, après lavage à l'alcool et à l'éther, je l'abandonnais dans le vide sur l'acide sulfurique; on obtient ainsi une poudre brune qui correspond exactement à la formule $\text{Cy}^{+2}\text{Fe}^2\text{Ag}^6$. En le faisant réagir sur l'iodure d'éthyle j'ai obtenu les résultats suivants :

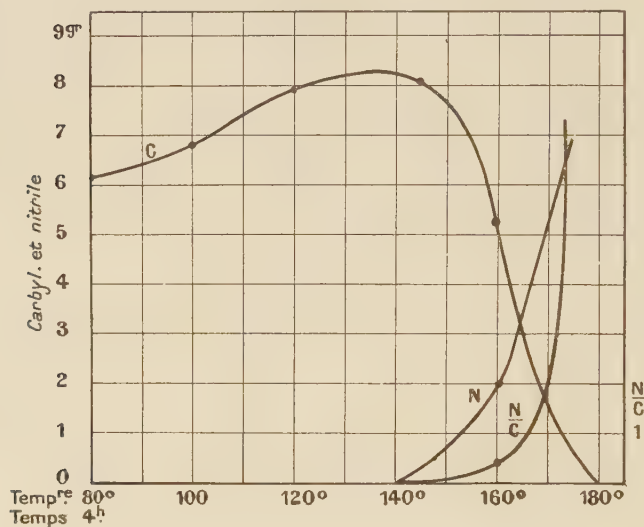
Matières.		Tempé- rature.	Durée des expé- riences.	Carbylamine		Nitrile		N C
Ferri- cyan.	$\text{C}^2\text{H}^5\text{I}$.			trouvée.	pour 100 de cyan.	trouvée.	pour 100 de cyan.	
5,05 } 5,01 }	15 ^g	80 ^o	4 ^h	{ 0,3107 } { 0,3156 }	6,220	{ 0 ^g } { 0 ^g }	{ 0 ^g }	»
5,02 } 5,02 }	»	100	»	{ 0,3437 } { 0,3412 }	6,81	{ 0 ^g } { 0 ^g }	{ 0 ^g }	»
5,03 } 5,0 }	»	120	»	{ 0,3998 } { 0,4006 }	7,97	{ 0 ^g } { 0 ^g }	{ 0 ^g }	»
5,0 }	»	140	»	{ 0,4050 } { 0,4005 }	8,04	{ 0 ^g } { 0 ^g }	{ 0 ^g }	0
5,05 } 5,03 }	»	160	»	{ 0,2700 } { 0,2710 }	5,36	{ 0,1017 } { 0,1020 }	2,015	0,37
5,01 } 5,01 }	»	180	»	{ 0 ^g } { 0 ^g }	0	{ 0,3440 } { 0,3500 }	6,92	∞

On voit que les ferricyanures se comportent vis-à-vis de l'iodure d'éthyle exactement comme les ferrocyanures.

Ils donnent naissance à une combinaison de carbylamine qui est décomposée par distillation en présence de cyanure de potassium avec mise en liberté de la carbylamine. Cette combinaison, qui est sans doute un ferricyanure d'éthyle, ne se dissocie pas à la température ordinaire, car on ne perçoit aucune odeur d'isonitrile à l'ouverture

des tubes ; mais elle se dissocie à température plus élevée en donnant naissance à de la carbylamine qui se combine

Fig. 15.



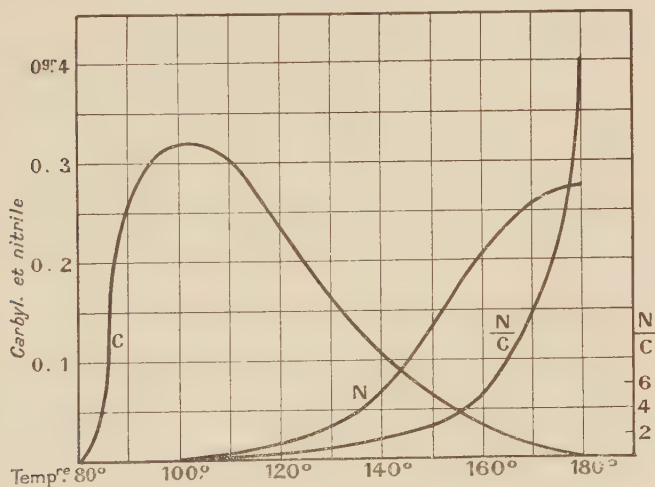
à l'iodure d'éthyle et à du nitrile dont la proportion croît avec la température (*fig. 15*).

XIV. — COBALTICYANURE DE POTASSIUM.

Ce sel se prépare en ajoutant une solution de cyanure de potassium à une solution de nitrate de cobalt ; il se fait un précipité de cyanure cobalteux qu'on redissout dans un excès de cyanure de potassium ; on laisse la solution s'oxyder à l'air, puis on concentre. On purifie le sel en le reprenant par l'acide acétique et le précipitant par l'alcool. On l'obtient ainsi sous la forme d'une matière cristalline anhydre, légèrement jaunâtre, qui répond à la formule $\text{Cy}^{12}\text{Co}^2\text{K}^6$. L'action de l'iodure d'éthyle sur ce corps m'a donné les résultats suivants :

Matières.		Tempé- rature.	Durée des expé- riences.	Carbylamine		Nitrile		$\frac{N}{C}$.
Cobal- ticyan.	C^2H^5I .			trouvée.	pour 100 de cyan.	trouvée.	pour 100 de cyan.	
$5,07$	10	80	4	0	0	0	0	
$5,01$	»	100	»	$0,0165$	$0,32$	0	0	0
$5,02$	»	120	»	$0,0125$	$0,24$	$0,0010$	$0,03$	$0,11$
$5,0$	»	140	»	$0,0060$	$0,11$	$0,0035$	$0,07$	$0,63$
$5,0$	»	160	»	$0,0020$	$0,04$	$0,0110$	$0,22$	$5,50$
$5,03$	»	180	»	0	0	$0,0135$	$0,26$	∞

Fig. 16.



On voit que le cobalticyanure de potassium ne réagit que très faiblement sur l'iodeure d'éthyle. La réaction est d'ailleurs identique dans son allure générale à toutes celles que nous avons étudiées jusqu'ici : formation d'une combinaison de carbylamine décomposable par le cyanure de potassium et dissociable par la chaleur en donnant naissance à une proportion croissante de nitrile.

XV. — COBALTICYANURE D'ARGENT.

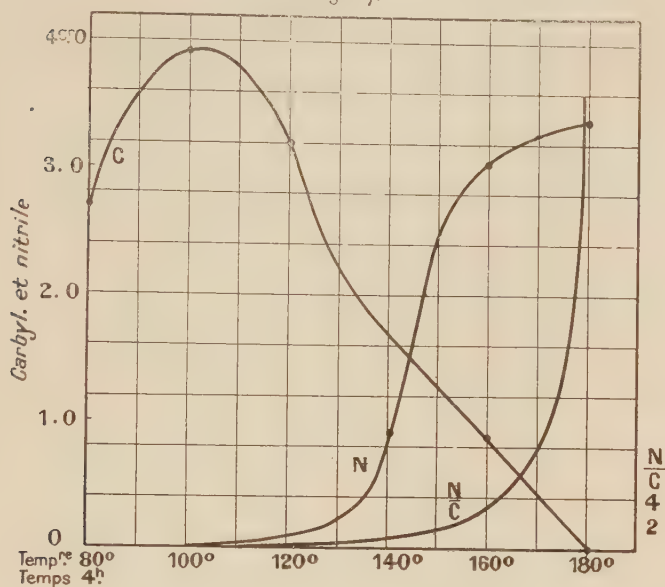
On obtient ce sel en précipitant une solution de nitrate d'argent par une solution de cobalticyanure de potassium ; c'est un corps blanc anhydre, d'aspect analogue au cyanure d'argent. Traité par l'iodure d'éthyle, il m'a donné les chiffres suivants :

Matières.		Tempé- rature.	Durée des expé- riences.	Carbylamine		Nitrile		N C
Cobal- ticyan.	C ² H ⁵ I.			pour 100 de trouvée.	pour 100 de cyan.	trouvée.	pour 100 de cyan.	
5,03 } 5,05 }	5 ^g	80°	4 ^h	{ 0,1347 0,1350 }	2,66	{ 0 ^g 0 }	0 ^g	»
5,01 } 5,01 }	»	100	»	{ 0,1980 0,1960 }	3,93	{ 0 ^g 0 }	0	0
5,02 } 5,06 }	»	120	»	{ 0,1607 0,1620 }	3,21	{ 0,0055 0,0055 }	0,108	0,033
5,0 } 5,01 }	»	140	»	{ 0,0852 0,0883 }	1,73	{ 0,0495 0,0480 }	0,970	0,56
5,08 } 5,07 }	»	160	»	{ 0,0440 0,0475 }	0,89	{ 0,1540 0,1545 }	3,055	3,43
5,02 } 5,07 }	»	180	»	{ 0 0 }	0	{ 0,1730 0,1700 }	3,395	∞

Le cobalticyanure d'argent réagit plus facilement que le sel de potassium, mais, cette différence mise à part, on voit que les deux réactions sont de tout point comparables. Il faut donc conclure que les cobalticyanures, en réagissant sur l'iodure d'éthyle, donnent naissance à une combinaison de carbylamine, vraisemblablement un cobalticyanure d'éthyle, qui est stable à la température ordinaire (absence d'odeur à l'ouverture des tubes), mais qui se dissocie sous l'influence de la température en donnant un mélange de carbylamine qui s'unit à l'iodure d'éthyle et de nitrile dont la proportion augmente rapidement avec la température. Cette combinaison est décomposée par

distillation en présence de cyanure de potassium et d'eau avec mise en liberté de carbylamine.

Fig. 17.



Action des iodures alcooliques sur le cyanure d'argent.

J'ai étudié l'action sur le cyanure d'argent des iodures de méthyle, éthyle, propyle, isobutyle, isoamyle, hexyle, benzyle.

L'iodure d'hexyle a été obtenu par l'action de l'iode sur la mannite en solution aqueuse en présence du phosphore blanc; c'est l'iodure secondaire



J'ai chauffé en tubes scellés pendant 4 heures un mélange formé de poids égaux (5^g) de cyanure d'argent et

(¹) HECHT, *Liebig's Annalen*, t. CCIX, p. 311. Récemment Basetti (*Bull. Soc. chim.*, t. XXXIII, 1905, p. 691) a montré que ce corps renferme une certaine quantité d'iodo-3-hexane.

Température, s.	CH ³ I.		C ² H ⁵ I.		C ³ H ⁷ I.		C ⁴ H ⁹ I.		C ⁵ H ¹¹ I.		C ⁶ H ¹³ I.		C ⁶ H ⁵ CH ³ I.	
	Carbyl.	Nitrile.	Carbyl.	Nitrile.	Carbyl.	Nitrile.	Carbyl.	Nitrile.	Carbyl.	Nitrile.	Carbyl.	Nitrile.	Carbyl.	Nitrile.
Rendement théorique.	g 15,3	o	g 20,9	o	g 25,7	o	g 30,9	o	g 35,9	o	g 38,8	o	g 45,6	o
80°.....	13,110	o	20,491	o	24,350	o	29,010	o	31,558	o	o	o	31,298	o
100°.....	12,831	o	17,410	o	21,740	o	17,388	o	25,402	o	o	o	17,313	0,031
120°.....	4,536	o	7,862	o	7,064	o	4,630	0,112	3,536	0,590	o	o	1,330	1,824
140°.....	1,493	o	0,080	0,220	0,238	0,351	o	6,154	o	9,280	o	4,580	o	4,931
160°.....	0,010	0,548	o	14,860	o	20,684	o	24,990	o	30,020	o	10,112	o	12,115

d'iodure alcoolique (ce dernier étant ainsi en excès dans tous les cas) aux températures de 80°, 100°, 120°, 140° et 160°. Les chiffres obtenus par le dosage des nitriles et des carbylamines sont réunis dans le Tableau ci-contre; chacun d'eux représente la moyenne de deux dosages et est rapporté à 100^g de cyanure d'argent.

On voit que la quantité de nitrile formée dépend de la température de la réaction et de la nature de l'iodure alcoolique; pour une même température elle est d'autant plus élevée que l'iodure est plus chargé en carbone.

Je n'ai pu obtenir avec l'iodure d'hexyle aucune quantité appréciable de carbylamine, mais seulement de petites quantités de nitriles. Il faut d'ailleurs remarquer que l'iode est fixé sur un carbone secondaire.

Quant à la benzylcarbylamine, elle s'isomérisé avec une grande facilité; la simple ébullition à la pression normale l'isomérisé rapidement.

Remarques sur l'alcoylation des cyanures métalliques. — Examinons d'abord le cas des cyanures simples. Si l'on passe en revue la série des graphiques qui représentent la marche de leurs réactions d'alcoylation en fonction de la température, on remarque que la plupart de ces graphiques ont la même forme; ils montrent que, lorsqu'on chauffe un mélange de cyanure métallique et d'iodure d'éthyle, il se forme une carbylamine qui s'unit au cyanure pour former une combinaison qu'on peut décomposer ensuite par le cyanure de potassium, avec mise en liberté de la carbylamine; c'est la quantité de carbylamine que représente, dans les graphiques, en fonction de la température, la courbe C. Cette courbe montre que la quantité de carbylamine ainsi formée diminue à partir d'une certaine température jusqu'à s'annuler; mais, dans l'intervalle, une quantité croissante de nitrile N prend naissance; de sorte que, dans tous les cas, le rapport $\frac{N}{C}$

tend vers l'infini. Nous avons remarqué, de plus, qu'une certaine quantité de carbylamine est mise en liberté au cours de la réaction et se combine à l'iodure d'éthyle pour former un composé qui n'est plus apte à la régénérer.

Deux cyanures, formés par des métaux que pourtant rien ne rapproche, le potassium et le mercure, semblent faire exception à cette règle, mais cette exception est plus apparente que réelle. En effet, dans les deux cas, par suite de l'instabilité de la combinaison du cyanure et de la carbylamine, cette dernière reste libre et on la retrouve à l'état de dérivé iodé provenant de sa combinaison avec l'iodure d'éthyle, lorsque la température de la réaction n'est pas assez élevée pour qu'elle s'isomérise. De plus, pour ce qui concerne le cyanure de potassium, l'action des sulfovinates met bien en évidence la formation de carbylamines, et l'on remarquera que le graphique qui représenterait la marche de cette réaction serait, en somme, calqué sur la partie droite de tous les autres graphiques et, en particulier, sur celui qui se rapporte au cyanure d'argent. Il est donc très vraisemblable que si l'on pouvait remplacer, dans le cyanure de potassium, le métal par un radical alcoolique à une température inférieure à 100°, ce cyanure se comporterait identiquement comme les autres.

On peut donc dire que, d'une façon générale, les cyanures donnent à basse température uniquement de la carbylamine, à une certaine température, plus élevée que la précédente, uniquement du nitrile et, aux températures intermédiaires, un mélange en proportions variables des deux isomères.

Que les cyanures donnent naissance à basse température à des carbylamines, ce fait ne me paraît pouvoir s'expliquer qu'en admettant, avec Nef, qu'ils répondent, à cette température au moins, à la formule isocyanique

$$M - N = C.$$

Quant à la formation de nitrile à température plus élevée, on peut émettre à cet égard plusieurs hypothèses.

Ou bien la constitution des cyanures métalliques est modifiée par une élévation de température, un nombre de plus en plus grand de leurs molécules prenant la formule cyanique MCN; ce qui revient, en somme, à considérer les cyanures comme formant un mélange allélotrope dont l'état d'équilibre est fonction de la température.

Ou bien la constitution des cyanures est fixe, mais ils réagissent suivant des modes différents aux différentes températures.

Ou bien, enfin, la carbylamine qui prend naissance à basse température s'isomérise à température plus élevée.

Examinons ces trois hypothèses. Je ne pense pas qu'on puisse considérer les cyanures comme un mélange allélotrope des deux isomères MNC et MCN, ces deux formes étant susceptibles de se transformer l'une dans l'autre par oscillation du métal entre le carbone et l'azote, et l'état d'équilibre entre ces deux formes étant fonction de la température. D'une part, en effet, les travaux de Knorr ont montré qu'on doit toujours attribuer une structure fixe aux substances solides. D'autre part, si la fonction isonitrile se transforme aisément en fonction nitrile sous l'action de la chaleur, c'est que cette dernière est plus stable, et elle persiste lorsque la température s'abaisse; or, il n'en est pas ainsi pour ce qui concerne les cyanures: du cyanure d'argent chauffé à 120°, puis ramené à la température ordinaire, a gardé toutes ses propriétés primitives, tant physiques que chimiques; il est donc vraisemblable que, sous l'influence de la chaleur, il n'a jamais pris la forme cyanique qui est très stable et qu'il garderait après retour à la température normale.

Plus satisfaisante est la deuxième hypothèse, qui consiste à supposer, avec Nef, que les cyanures, possédant en réalité la forme isocyanique, peuvent réagir de deux

façons différentes, soit par substitution, soit par addition suivie de décomposition d'une combinaison instable, comme le montrent les équations suivantes :



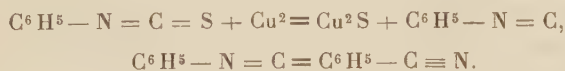
Cette hypothèse, imaginée par Nef pour expliquer la formation simultanée de nitrile et de carbylamine dans l'alcoylation du cyanure de potassium, s'appliquerait également aux faits que j'ai observés; il suffirait de supposer qu'à température élevée c'est la réaction (2) qui se produit uniquement, tandis que, à basse température, les deux modes de réagir s'observent simultanément. Mais il n'y a là qu'une simple hypothèse, car en fait on n'a jamais isolé de dérivés de la forme $\text{M} - \text{N} = \text{C} \begin{array}{l} \swarrow \text{R} \\ \searrow \text{I} \end{array}$, et il est bien

difficile de s'expliquer d'autre part pourquoi; dans des conditions identiques de température, deux molécules voisines pourraient réagir simultanément de deux façons différentes. Enfin, cette hypothèse s'adapte mal aux phénomènes observés dans l'alcoylation des cyanures par les sulfovinates.

Tout nous porte, au contraire, à admettre la troisième hypothèse que nous avons formulée : la carbylamine, formée à basse température, s'isomérise sous l'influence de la chaleur. Nous avons, en effet, constaté ce fait sur l'éthylcarbylamine; en l'étudiant de plus près, nous avons vu que l'isomérisation est précédée de polymérisation et que c'est le polymère en se détruisant qui donne naissance au nitrile. Nous avons vu également que les combinaisons formées par l'éthylcarbylamine et les cyanures se dissocient sous l'influence de la chaleur en donnant naissance à du nitrile. Il y a d'ailleurs analogie frappante entre ces deux phénomènes, et il semble que les carbylamines

ne puissent s'isomériser qu'après être entrées en combinaison, soit avec elles-mêmes, soit avec une autre substance, la dissociation de cette combinaison donnant naissance à une certaine quantité de nitrile correspondante. C'est ainsi que, pour ce qui concerne le cyanure d'argent, nous avons montré que la combinaison carbylamino-argentique se dissocie à partir de 120° en donnant une certaine quantité de nitrile; ce phénomène doit évidemment se produire au cours de la réaction à haute température de l'iodure d'éthyle sur le cyanure d'argent.

D'autres faits, antérieurement constatés, viennent d'ailleurs appuyer cette manière de voir. Hofmann avait montré que les carbylamines cycliques se combinent facilement au soufre. Partant de ce fait, Weith ⁽¹⁾ prépara le phénylsénévol en faisant réagir le soufre sur la carbylamine qui se dégage d'un mélange de chloroforme, d'aniline et de potasse alcoolique; cet auteur essaya ensuite de revenir à la carbylamine en faisant agir le cuivre sur le sénévol obtenu; dans ces conditions, il se forme bien du sulfure de cuivre en même temps qu'il se dégage une forte odeur de carbylamine, mais le résultat de la réaction est presque exclusivement du benzonitrile; il y a donc eu transformation de la carbylamine naissante en nitrile :



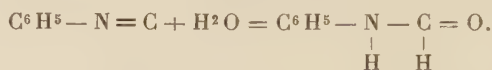
C'est par une réaction du même ordre que la diphenylthiourée donne du nitrile :



On sait, enfin, que les carbylamines agissent sur les

(¹) *Ber.*, t. XXI, 1873.

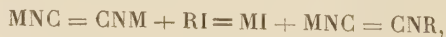
acides organiques en les déshydratant et fixant 1^{mol} d'eau :



Or, on peut déshydrater la formanilide ainsi formée en la chauffant avec de la poudre de zinc, mais on obtient non pas la carbylamine primitive, mais le nitrile correspondant.

Il paraît donc y avoir là un fait très général : les carbylamines se combinent avec une extrême facilité, soit avec elles-mêmes, soit avec d'autres molécules, et les combinaisons ainsi formées, lorsqu'elles sont décomposables, ne régénèrent qu'un mélange de nitrile et de carbylamine dans lequel la proportion de nitrile est d'autant plus élevée que la réaction de dissociation s'est effectuée à plus haute température.

Pour ce qui concerne les cyanures alcalins, dont l'alcoylation donne toujours un grand excès de nitrile, on ne peut admettre que la carbylamine qui prend naissance soit mise en liberté, puis s'isomériser; en effet, la température à laquelle la réaction s'effectue est, en général, inférieure à celle (120°) à laquelle commence l'isomérisation, et l'on sait de plus que les carbylamines libres se combinent aux iodures alcooliques. On est conduit ainsi à admettre que les cyanures présentent en réalité des molécules doubles $\text{MNC} = \text{CNM}$, leurs carbones bivalents ayant une tendance plus ou moins grande à s'unir. Le fait est certain pour quelques-uns, tels que Cu^2Cy^2 ; probable pour d'autres, tels que le cyanure d'argent (Berthelot). Dès lors, la réaction générale d'alcoylation est la suivante :

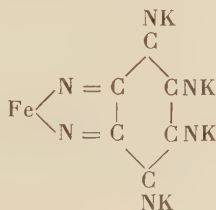


ce dernier composé se dissociant à des températures variables avec la nature du métal M pour donner un mélange de nitrile et de carbylamine. On n'obtient de carbylamine

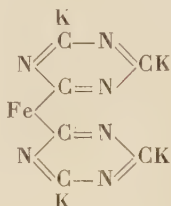
que dans le cas où cette combinaison est stable à la température à laquelle s'effectue la réaction (cas du cyanure d'argent); si, au contraire, elle est dissociable, on obtient une quantité de nitrile d'autant plus grande que la dissociation s'effectue à plus basse température (cas du cyanure de potassium).

Cette hypothèse s'applique au cas des cyanures de forme $MNC = CNM'$, tels que le cyanure double d'argent et de potassium $AgNC = CNK$. Ce composé se comporte comme un sel de potassium; il ne réagit sur l'iodure d'éthyle qu'à une température à laquelle la combinaison $AgNC = CNC^2H^5$ n'est pas stable et donne du nitrile; mais, sous l'action des sulfovinates, il réagit à basse température et donne naissance à la combinaison argentique d'où l'on peut séparer la carbylamine.

Les ferrocyanures, ferricyanures et cobalticyanures donnent naissance à un mélange de nitrile et de carbylamine, à proportion croissante de nitrile; c'est que les éthers des acides ferrocyanhydriques, ferricyanhydriques, cobalticyanhydriques sont instables et se dissocient sous l'influence de la chaleur en carbylamine et nitrile. On peut tirer de ce fait une conséquence intéressante concernant la structure de ces éthers. On doit admettre, comme nous l'avons fait pour les cyanures et pour la même raison, que les groupements $C - Az$ s'y présentent sous forme isocyanique, c'est-à-dire avec soudure du métal à l'azote. On sait que, pour les ferrocyanures, on a proposé plusieurs formules de constitution. M. Friedel a proposé la structure suivante :



On a considéré également ce corps comme dérivant de l'acide tricyanhydrique et répondant au schéma suivant :



On ne s'explique pas comment cette dernière formule permettrait la formation de carbylamine par alcoylation; une telle formule ne saurait donner, en effet, par substitution d'un radical alcoolique au potassium, qu'un corps à fonction nitrile qui, on le sait, ne se transforme en aucun cas en fonction isonitrile; tandis que nous avons vu combien la transformation inverse est aisée. Il y a là un argument en faveur de la formule de M. Friedel.

CHAPITRE IV.

Thermochimie des carbylamines.

Pour étudier au point de vue thermochimique la formation des carbylamines, j'ai dû déterminer les chaleurs de combustion et de formation de quelques-uns des argentocyanures alcooliques que j'ai préparés.

Cette détermination a présenté quelques difficultés tenant à la nature de ces composés, qui possèdent une notable tension de dissociation à la température ordinaire avec tendance à se séparer en cyanure métallique et carbylamine et n'ont, par suite, de composition fixe qu'en présence d'un excès de carbylamine. D'autre part, ces composés dont quelques-uns renferment plus de la moitié de leur poids de métal brûlent très incomplètement dans

la bombe calorimétrique; il était dès lors indiqué d'employer les carbylamines correspondantes comme substances auxiliaires pour déterminer la combustion complète.

Cette manière d'opérer rendait indispensable la connaissance des chaleurs de combustion des carbylamines; or nous n'avons jusqu'ici que deux données à cet égard concernant la méthyl- et l'éthylcarbylamine, M. Lemoult ⁽¹⁾ indique comme chaleur de combustion moléculaire pour la méthylcarbylamine $318^{\text{Cal}},7$ et pour l'éthylcarbylamine $479^{\text{Cal}},2$, les chaleurs de formation de ces deux corps étant respectivement $-26^{\text{Cal}},7$ et $-23^{\text{Cal}},8$. J'ai fait à nouveau ces déterminations et suis arrivé, comme on le verra, à des chiffres très peu différents des précédents.

J'ai de plus étendu ces déterminations à un certain nombre d'autres carbylamines. J'indiquerai les résultats que j'ai obtenus, d'abord avec les carbylamines, puis avec les argentocyanures alcooliques.

I. — CHALEURS DE COMBUSTION ET DE FORMATION DES CARBYLAMINES.

Je ne me suis pas servi d'ampoules de verre pour peser ces corps et les introduire dans la bombe, parce que j'ai observé que ce procédé permet rarement une combustion complète du liquide, une quantité notable de noir de fumée restant le plus souvent dans la partie effilée et au contact de la capsule de platine de la bombe. J'ai fait usage du procédé indiqué par Berthelot et qui consiste à peser les liquides volatils dans un vase recouvert par un sac de collodion; seulement, j'ai remplacé la capsule de platine par un petit vase de verre cylindrique à parois extrêmement minces, que je recouvrais par un disque de

(¹) *Comptes rendus*, t. CXLIII, p. 902.

collodion séché à 100° dont les bords repliés adhéraient à la paroi du verre; le tout constituait une petite cellule hermétiquement close. Connaissant le poids de ce couvercle de fulmi-coton, je tenais compte de la chaleur produite par sa combustion à raison de 2782^{cal} par gramme (Sarreau et Vieille). Au moment de l'introduire dans la bombe, je perforais le couvercle d'un coup d'aiguille, de façon à éviter sa rupture par la pression de l'oxygène. Il faut, de plus, éviter avec soin tout contact entre le fulmi-coton et les carbylamines qui le gonflent et le dissolvent rapidement. Enfin, ayant observé d'une façon constante la formation de noir de fumée entre le fond de la cellule et la capsule de platine de la bombe, j'obviais à cet inconvénient en introduisant dans cette capsule une petite quantité d'eau qui s'oppose à l'entrée des vapeurs combustibles dans cet espace rétréci, et dont il est facile de tenir compte dans le calcul. Cette technique m'a donné des résultats très satisfaisants et s'applique à la combustion des composés argentiques et cupriques dont la combustion au contact de la nacelle de platine altère immédiatement cette dernière par alliage du métal au platine.

J'ai déterminé les chaleurs de combustion et de formation des méthyl-, éthyl-, propyl-, butyl-, amyl-, allyl-, benzylcarbylamine. J'ai obtenu les résultats suivants à pression constante :

1. — *Méthylcarbylamine* CH_3NC .

Point d'ébullition = 59°, 5.

	1.	2.	3.
Poids de substance.....	0 ^g , 8533	1 ^g , 2111	0 ^g , 6971
Cellule de verre.....	2 ^g , 0320	2 ^g , 1321	2 ^g , 0221
Coton-poudre.....	0 ^g , 0325	0 ^g , 0238	0 ^g , 0432
Eau ajoutée.....	15 ^{cm} ³	15 ^{cm} ³	15 ^{cm} ³
Δt apparente.....	2°, 260	3°, 190	1°, 860
Correction.....	0°, 020	0°, 040	0°, 025
Δt corrigée.....	2°, 280	3°, 230	1°, 885

	1.	2.	3.
$\Sigma \mu$	2962,4	2962,4	2962,4
Chaleur dégagée brute.....	6754 ^{cal} ,272	9568 ^{cal} ,552	5584 ^{cal} ,124
Combustion du fer.....	14 ^{cal} ,520	14 ^{cal} ,520	14 ^{cal} ,520
Combustion du coton-poudre....	90 ^{cal} ,415	66 ^{cal} ,211	120 ^{cal} ,182
Formation de NO ³ H.....	5 ^{cal} ,547	5 ^{cal} ,708	6 ^{cal} ,512
Chaleur de combustion.....	6643 ^{cal} ,790	9482 ^{cal} ,113	5442 ^{cal} ,910
Soit pour 1 ^g	7785 ^{cal} ,99	7829 ^{cal} ,33	7807 ^{cal} ,93
Soit pour 1 ^{mol}	319 ^{Cal} ,2	321 ^{Cal} ,0	320 ^{Cal} ,1

Moyennes des trois expériences :

Chaleur de combustion moléculaire...	320 ^{Cal} ,1
Chaleur de formation moléculaire....	— 28 ^{Cal}

2. — *Éthylcarbylamine* C²H⁵NC.

Point d'ébullition = 78°,1.

	1.	2.
Poids de la substance.....	0 ^g ,6202	0 ^g ,8524
Cellule de verre.....	2 ^g ,1156	2 ^g ,3396
Coton-poudre.....	0 ^g ,0284	0 ^g ,0434
Eau ajoutée.....	15cm ³	15cm ³
Δ_t apparente.....	1°,840	2°,510
Correction.....	0°,025	0°,044
Δ_t corrigée.....	1°,865	2°,554
$\Sigma \mu$	2962,4	2962,4
Chaleur dégagée brute.....	5524 ^{cal} ,876	7565 ^{cal} ,969
Combustion du fer.....	14 ^{cal} ,520	14 ^{cal} ,520
Combustion du coton-poudre.....	79 ^{cal} ,008	120 ^{cal} ,739
Formation de NO ³ H.....	5 ^{cal} ,140	6 ^{cal} ,320
Chaleur de combustion.....	5426 ^{cal} ,207	7424 ^{cal} ,390
Soit pour 1 ^g	8749 ^{cal} ,11	8709 ^{cal} ,98
Soit pour 1 ^{mol}	481 ^{Cal} ,2	479 ^{Cal} ,0

Moyennes des résultats :

Chaleur de combustion moléculaire....	480 ^{Cal} ,1
Chaleur de formation moléculaire.....	— 24 ^{Cal} ,7

3. — *Propylcarbylamine* $\text{CH}^3 - \text{CH}^2 - \text{CH}^2 - \text{N} = \text{C}$.

J'ai préparé cette carbylamine, non encore obtenue, à l'aide de l'iodure de propyle normal bouillant à 104° – 105° . Cet iodure réagit très rapidement au bain-marie sur le cyanure d'argent; la réaction est terminée en 1 heure et demie. La combinaison argentique reste sirupeuse et retient beaucoup d'iodure alcoolique; il faut, pour l'en débarrasser, la broyer à plusieurs reprises au mortier avec de l'éther; elle se prend alors en une masse solide qui, débarrassée de l'éther en excès, est décomposée par KCy en présence de l'eau. Séchée sur la baryte, cette carbylamine bout à $99^{\circ}, 5$. Elle a donné à l'analyse les résultats suivants :

Carbone et hydrogène.

	I.	II.
Substance.....	0,2082	0,2021
H ² O	0,1889	0,1840
CO ²	0,5304	0,5149

d'où, en centièmes :

	I.	II.	Calculé pour 100.
H.....	10,03	10,11	10,14
C.....	69,45	69,37	69,56

Azote.

Substance.....	0 ^g ,6315
N.....	0 ^g ,1283

d'où, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
N.....	20,31	20,28

La combustion de cette substance dans la bombe m'a fourni les résultats suivants :

	1.	2.
Poids de la substance.....	0 ^g ,6628	0 ^g ,7109
Cellule de verre.....	2 ^g ,1321	2 ^g ,0021
Coton-poudre.....	0 ^g ,0316	0 ^g ,0283
Eau ajoutée.....	15cm ³	15cm ³
Δ_t apparente.....	2 ^o ,080	2 ^o ,220
Correction.....	0 ^o ,030	0 ^o ,035
Δ_t corrigée.....	2 ^o ,110	2 ^o ,255
$\Sigma \mu$	2962,4	2962,4
Chaleur dégagée brute.....	6250 ^{cal} ,664	6680 ^{cal} ,212
Combustion du fer.....	14 ^{cal} ,520	14 ^{cal} ,520
Combustion du coton-poudre.....	87 ^{cal} ,911	78 ^{cal} ,730
Formation de NO ³ H.....	7 ^{cal} ,816	6 ^{cal} ,915
Chaleur de combustion.....	6140 ^{cal} ,417	6580 ^{cal} ,047
Soit pour 1 ^g	9264 ^{cal} ,35	9255 ^{cal} ,93
Soit pour 1 ^{mol}	639 ^{Cal} ,2	638 ^{Cal} ,6

Moyennes des résultats :

Chaleur de combustion moléculaire....	638 ^{Cal} ,9
Chaleur de formation moléculaire.....	— 20 ^{Cal} ,2



J'ai préparé cette carbylamine à l'aide de l'iodure d'isobutyle bouillant à 121°. Cet iodure réagit facilement au bain-marie sur le cyanure d'argent; la réaction est terminée au bout de 3 heures. La combinaison argentique reste visqueuse; il est indispensable de la broyer longtemps et à plusieurs reprises avec de l'éther pour la débarrasser complètement de l'excès d'iodure alcoolique qu'elle retient énergiquement; elle se concrète alors, et, par distillation avec la solution aqueuse de KCy, elle donne l'isobutylcarbylamine qui, séchée sur la baryte, bout à 110°-111° et reste indéfiniment incolore. L'analyse a donné les chiffres suivants :

Carbone et hydrogène.

	I.	II.
Substance.....	0 ^g , 1805	0 ^g , 1224
H ² O.....	0, 1769	0, 1206
CO ²	0, 4763	0, 3230

d'où, en centièmes :

	I.	II.	Calculé pour 100.
H.....	10,88	10,94	10,84
C.....	71,96	71,89	72,28

Azote.

Substance.....	0 ^g , 5132
N.....	0 ^g , 0862

d'où, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
N.....	16,79	16,86

	1.	2.
Poids de la substance.....	0 ^g , 7765	0 ^g , 9344
Cellule de verre.....	2 ^g , 5390	2 ^g , 0139
Coton-poudre.....	0 ^g , 0281	0 ^g , 0302
Eau ajoutée.....	15 cm ³	15 cm ³
Δ_t apparente.....	2°, 520	3°, 020
Correction.....	0°, 025	0°, 035
Δ_t corrigée.....	2°, 545	3°, 055
$\Sigma\mu$	2962,4	2962,4
Chaleur dégagée brute.....	7539 ^{cal} , 31	9050 ^{cal} , 13
Combustion du fer.....	14 ^{cal} , 520	14 ^{cal} , 520
Combustion du coton-poudre.....	78 ^{cal} , 174	84 ^{cal} , 016
Formation de NO ³ H.....	5 ^{cal} , 314	6 ^{cal} , 180
Chaleur de combustion.....	7441 ^{cal} , 30	8945 ^{cal} , 41
Soit pour 1 ^g	9583 ^{cal} , 00	9573 ^{cal} , 42
Soit pour 1 ^{mol}	795 ^{Cal} , 4	794 ^{Cal} , 6

Moyennes des résultats :

Chaleur de combustion moléculaire.....	795 ^{Cal}
Chaleur de formation moléculaire.....	— 13 ^{Cal}

5. — *Isoamylcarbylamine* $\begin{matrix} \text{CH}_3 \\ \text{CH}_3 \end{matrix} \rangle \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{CH}_2 - \text{N} = \text{C}.$

Elle a été obtenue par Hofmann (1). Je l'ai préparée par l'action de l'iodure d'isoamyle bouillant à 146° sur le cyanure d'argent. Complètement exempte d'iodure alcoolique, elle bout à 139°-140°. Le dosage d'azote m'a donné les résultats suivants :

Azote pour 100 trouvé.....	14,39
» calculé.....	14,43

Les constantes thermochimiques de ce corps sont les suivantes :

	1.	2.
Poids de la substance.....	0 ^g ,6400	0 ^g ,7453
Cellule de verre.....	2 ^g ,0024	2 ^g ,1030
Coton-poudre.....	0 ^g ,0312	0 ^g ,0225
Eau ajoutée.....	15 ^{cm} ³	15 ^{cm} ³
Δ_t apparente.....	2°,110	2°,450
Correction.....	0°,040	0°,035
Δ_t corrigée.....	2°,150	2°,485
$\Sigma\mu$	2962,4	2962,4
Chaleur dégagée brute.....	6369 ^{cal} ,16	7361 ^{cal} ,56
Combustion du fer.....	14 ^{cal} ,520	14 ^{cal} ,520
Combustion du coton-poudre.....	86 ^{cal} ,798	62 ^{cal} ,595
Formation de NO ³ H.....	4 ^{cal} ,959	6 ^{cal} ,814
Chaleur de combustion.....	6262 ^{cal} ,88	7277 ^{cal} ,631
Soit pour 1 ^g	9785 ^{cal} ,75	9764 ^{cal} ,70
Soit pour 1 ^{mol}	949 ^{Cal} ,1	947 ^{Cal} ,2

Moyennes des résultats :

Chaleur de combustion moléculaire...	948 ^{Cal} ,15
Chaleur de formation moléculaire.....	— 2 ^{Cal} ,85

(1) *Liebig's Annalen*, t. CXLVI, p. 109.

6. — *Allylcarbylamine* $\text{CH}_2 = \text{CH} - \text{CH}_2 - \text{N} = \text{C}$.

Elle a été préparée par Liecke (¹), qui l'obtint mélangée d'iodure d'allyle sous forme d'une huile bouillant de 96° à 106°, se colorant en jaune, et qu'il prit pour le cyanure d'allyle; il note pourtant, sans s'expliquer le mécanisme de la réaction, que ce corps donne par hydrolyse, non de l'acide crotonique, mais de l'acide formique. Cette carbylamine exempte d'iodure bout à 98°, reste indéfiniment incolore et a donné à l'analyse les chiffres suivants :

Carbone et hydrogène.

Substance.....	0,1031 ^g
H ² O	0,0666
CO ²	0,2685

d'où, en centièmes :

		Calculé pour 100.
H	7,17	7,46
C	70,99	71,64

Azote.

Substance.....	0 ^g ,5315
N	0 ^g ,1108

d'où, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
N	20,85	20,89

Densité à 17° = 0,797.

Les expériences calorimétriques m'ont fourni les résultats suivants :

(¹) *Liebig's Annalen*, t. CXII, 1859, p. 316.

	1.	2.
Poids de la substance.....	0 ^g , 7009	1 ^g , 0045
Cellule de verre.....	1 ^g , 9987	2 ^g , 2301
Coton-poudre.....	0 ^g , 0324	0 ^g , 0256
Eau ajoutée.....	15 ^{cm} ³	15 ^{cm} ³
Δ_t apparente.....	2°, 150	3°, 030
Correction.....	0°, 040	0°, 045
Δ_t corrigée.....	2°, 190	3°, 075
$\Sigma\mu$	2962, 4	2962, 4
Chaleur dégagée brute.....	6487 ^{cal} , 656	9209 ^{cal} , 38
Combustion du fer.....	14 ^{cal} , 520	14 ^{cal} , 520
Combustion du coton-poudre.....	90 ^{cal} , 136	71 ^{cal} , 219
Formation de NO ³ H.....	7 ^{cal} , 030	6 ^{cal} , 540
Chaleur de combustion.....	6375 ^{cal} , 97	9117 ^{cal} , 101
Soit pour 1 ^g	9098 ^{cal} , 26	9075 ^{cal} , 25
Soit pour 1 ^{mol}	609 ^{cal} , 5	608 ^{cal} , 1

Moyennes des résultats :

Chaleur de combustion moléculaire....	608 ^{cal} , 8
Chaleur de formation moléculaire.....	— 59 ^{cal} , 1

 7. — *Benzylcarbylamine* C⁶H⁵—CH²—N=C.

Obtenue par Schneidwind (¹), elle distille, d'après cet auteur, à 220°-221°, puis le thermomètre monte graduellement à 231°, point d'ébullition du nitrile correspondant; elle s'isomérise donc par simple ébullition. J'ai trouvé que, extraite par l'éther, après mise en liberté par le cyanure de potassium et rectifiée dans le vide, elle passe à la pression normale à 198°-200°, mais que l'ébullition ne tarde pas à l'altérer et à la transformer. Elle bout à 105°-106° sous la pression de 75^{mm} de mercure, à 93°-94° sous 55^{mm}. Elle donne à l'analyse les chiffres suivants :

 (¹) *Ber.*, t. XXI, p. 1329.

Carbone et hydrogène.

	I.	II.
Substance.....	0 ^g ,1385	0 ^g ,2008
H ² O	0,0762	0,1102
CO ²	0,4155	0,6019

d'où, en centièmes :

	I.	II.	Calculé.
H	6,11	6,09	5,98
C	81,80	81,72	82,05

Azote.

Substance	0 ^g ,8160
N	0 ^g ,0971

d'où, en centièmes :

	Trouvé.	Calculé.
N	11,90	11,96

Densité à 15° = 0,972.

Les constantes thermochimiques de ce corps sont les suivantes :

	I.	II.
Poids de la substance.....	0 ^g ,6886	0 ^g ,6542
Cellule de verre.....	1 ^g ,9994	2 ^g ,1810
Coton-poudre.....	0 ^g ,0398	0 ^g ,0255
Eau ajoutée.....	15 cm ³	15 cm ³
Δ_t apparente.....	2°,090	1°,980
Correction.....	0°,030	0°,025
Δ_t corrigée.....	2°,120	2°,005
$\Sigma\mu$	2962,4	2962,4
Chaleur dégagée brute.....	6280 ^{cal} ,288	5939 ^{cal} ,612
Combustion du fer.....	14 ^{cal} ,520	14 ^{cal} ,520
» du coton-poudre...	110 ^{cal} ,723	70 ^{cal} ,941
Formation de NO ³ H.....	6 ^{cal} ,260	5 ^{cal} ,480
Chaleur de combustion.....	6148 ^{cal} ,78	5849 ^{cal} ,671
Soit pour 1 ^g	8727 ^{cal} ,40	8941 ^{cal} ,71
Soit pour 1 ^{mol}	1044 ^{Cal} ,5	1046 ^{Cal} ,2

Moyennes des résultats :

Chaleur de combustion moléculaire.	1045 ^{Cal} , 35
Chaleur de formation moléculaire..	49 ^{Cal} , 45

Le Tableau suivant résume les données thermochimiques qui précèdent; j'ai mis en regard les constantes thermiques des nitriles telles que les a déterminées Berthelot :

Formules brutes.	Carbylamines.		Nitriles.	
	Chaleur de combustion.	Chaleur de formation.	Chaleur de combustion.	Chaleur de formation.
	cal	cal	cal	cal
CH ³ Cy	320,1	—28,0	291,6	+0,45
C ² H ⁵ Cy	480,1	—24,7	446,7	+8,7
C ³ H ⁷ Cy	638,9	—20,2	»	»
C ⁴ H ⁹ Cy	795,0	—13,0	»	»
C ⁵ H ¹¹ Cy	948,15	— 2,85	»	»
C ³ H ⁵ Cy	608,8	—51,9	»	»
C ⁶ H ⁵ CH ² Cy	1045,35	—49,45	»	»

Ces chiffres montrent que les carbylamines sont des composés fortement endothermiques.

Les carbylamines faisant partie d'une même série sont formées par une absorption de chaleur d'autant moins forte qu'on s'éloigne davantage des premiers termes de la série. C'est à la réunion dans sa molécule d'une liaison éthylénique et du groupement fonctionnel carbylamine que l'allylcarbylamine doit ses propriétés fortement explosives.

On peut se demander si ces données thermiques ne fournissent pas une indication sur la place qu'il convient d'attribuer à l'acide cyanhydrique dans l'une ou l'autre de ces deux séries d'isomères. Or, si l'on considère d'abord les chaleurs de combustion, les nombres inscrits dans le Tableau montrent que, dans la série des carbylamines, pour passer du terme en CH³ à ses homologues supérieurs, il faut ajouter aux chaleurs de combustion successivement

160^{Cal}; 158^{Cal}, 8; 156^{Cal}, 1; 153^{Cal}, 15; il semble donc que pour obtenir la chaleur de combustion du premier terme, il suffise de retrancher de celle du terme en CH³ un nombre peu différent de 161 calories; cette opération donne 159^{Cal}, 1. On trouve de même que le premier terme de la série des nitriles devrait avoir comme chaleur de combustion un nombre voisin de 136^{Cal}. Si, d'autre part, on considère les chaleurs de formation, on voit que, dans la série des carbylamines, pour passer du terme en CH³ à ses homologues supérieurs, il faut ajouter aux chaleurs de formation successivement 3^{Cal}, 4; 4^{Cal}, 4; 6^{Cal}, 2; 10^{Cal}, 15; il semble donc que pour obtenir la chaleur de formation du premier terme il suffise de retrancher de celle du terme en CH³ un nombre voisin de 3^{Cal}; cette opération donne — 31^{Cal}. On trouve de même que le premier terme de la série des nitriles devrait avoir pour chaleur de formation — 7^{Cal}, 8. Or, M. Berthelot donne pour la chaleur de combustion de HCy (gaz) 159^{Cal}, 3 et pour la chaleur de formation — 30^{Cal}, 5. On voit que ces constantes présentent un accord frappant avec celles qui caractérisent le premier terme de la série des carbylamines et s'éloignent par contre considérablement de celles attribuables au formionitrile. D'autres considérations, reposant également sur des données thermochimiques, conduisent M. Lemoult (¹) à la même conclusion. On peut donc dire que thermochimiquement l'acide cyanhydrique est une carbylamine.

II. — CHALEURS DE COMBUSTION ET DE FORMATION DES ARGENTOCYANURES ALCOOLIQUES.

J'ai indiqué que les combinaisons argentiques

Ag Cy.RNC,

(¹) *Loc. cit.*

que forment les carbylamines naissantes avec le cyanure d'argent, peuvent être considérées comme des éthers provenant du remplacement du K par un radical alcoolique dans le cyanure double d'argent et de potassium. Car, d'un côté, ces combinaisons prennent naissance par action des sulfovinates sur ce sel double et, d'autre part, elles se laissent saponifier par la potasse avec régénération du cyanure double. Ce cyanure double étant considéré comme le sel de potassium d'un acide argentocyanhydrique, on peut regarder les combinaisons carbylamino-argentiques comme des argentocyanures alcooliques. Il existe d'ailleurs d'autres combinaisons analogues, en particulier des combinaisons cupriques que, pour les mêmes raisons, on peut considérer comme des cuprocyanures alcooliques.

J'ai préparé et étudié quelques-uns de ces corps; j'ai, en particulier, déterminé les constantes thermochimiques de quelques argentocyanures.

Argentocyanures alcooliques.

PRÉPARATION. — Deux procédés permettent de les obtenir.

a. Action des sulfovinates sur le cyanure double d'argent et de potassium. — Il suffit de fondre au bain d'huile à aussi basse température que possible un mélange équimoléculaire des deux sels, de broyer et épuiser par l'eau la masse solide obtenue par refroidissement et enfin faire cristalliser dans l'alcool bouillant.

b. Combinaison directe des carbylamines et du cyanure d'argent. — On met dans un petit ballon le cyanure d'argent qu'on additionne de deux fois son poids d'alcool absolu, on chauffe au bain-marie et ajoute peu à peu la carbylamine diluée de son volume d'alcool jusqu'à dissolution complète du cyanure. La combinaison cristallise le

plus souvent par simple refroidissement. Dans le cas contraire, on concentre au bain-marie, et le résidu sirupeux, vivement agité avec une baguette de verre, ne tarde pas à se prendre en masse ; on le délaye dans une petite quantité d'alcool additionnée de carbylamine et on l'essore à la trompe ; puis on lave sur le filtre avec un peu d'éther anhydre additionné de carbylamine et l'on sèche rapidement entre des feuilles de papier à filtre.

PROPRIÉTÉS. — Les argentocyanures alcooliques sont des corps bien cristallisés, incolores, répandant une vive odeur de carbylamine. Ils possèdent, en effet, à la température ordinaire une notable tension de dissociation ; les aiguilles brillantes d'argentocyanure d'éthyle abandonnées à l'air libre ne tardent pas à jaunir en perdant leur transparence et leur éclat ; ce phénomène se produit immédiatement si l'on arrose ces cristaux avec de l'éther.

Quand on les chauffe, ces corps se dissocient rapidement en dégageant un mélange de nitrile et de carbylamine, ainsi que je l'ai indiqué. Ils présentent pourtant un point de fusion fixe que l'on peut déterminer par tâtonnement en déposant une parcelle cristalline sur une surface métallique préalablement portée à une température voisine du point de fusion.

Les argentocyanures alcooliques sont complètement insolubles dans l'eau et dans la plupart des solvants organiques ; l'alcool les dissout par contre assez facilement, surtout à chaud.

On y dose l'argent par simple calcination ; mais ce dosage ne doit être effectué que sur des corps récemment préparés ; ils répondent alors à la composition



Les cristaux devenus opaques ont une teneur en argent toujours sensiblement plus élevée.

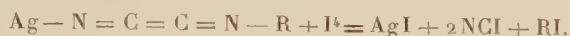
Les alcalis en solution aqueuse à l'ébullition détruisent

ces combinaisons : une notable partie se dissocie en cyanure d'argent et carbylamine; une partie plus faible est saponifiée avec formation d'alcool.

Les acides forts les détruisent de même rapidement avec mise en liberté de cyanure d'argent.

En présence d'un excès de carbylamine, l'argent n'est pas précipité par H^2S : le métal est dissimulé à ce réactif.

Les halogènes décomposent immédiatement les argen-to-cyanures et se fixent sur les divers fragments moléculaires mis en liberté. Avec l'iode on a



La formule de constitution ci-dessus me paraît rendre compte des propriétés de ces composés; on voit qu'elle comporte une liaison éthylénique; leur étude thermochimique vient à l'appui de cette hypothèse.

Je vais passer en revue quelques-uns des termes de cette série en insistant sur leurs constantes thermiques.

La détermination de ces constantes donne lieu aux remarques suivantes : étant donnée leur tendance à se dissocier, j'ai dû les brûler dans la bombe en présence d'un excès de la carbylamine correspondante; j'ai eu recours, à cet effet, aux deux techniques suivantes qui m'ont d'ailleurs conduit, ainsi qu'on le verra, à des résultats concordants.

Une certaine quantité de carbylamine était introduite dans la cellule de verre préalablement tarée; on tarait d'autre part un tube contenant du cyanure d'argent bien pulvérisé ⁽¹⁾; puis le cyanure d'argent était introduit par petites portions dans la carbylamine, où il se dissout d'abord très rapidement avec un énorme dégagement de chaleur; on mélange avec un petit agitateur taré avec la cellule; la substance devient sirupeuse, puis par refroi-

(1) Le cyanure d'argent est très difficile à pulvériser, ce qui tient à ce que, bien sec, il s'électrise par frottement.

dissement se prend en une masse cristalline formée par l'argentocyanure contenant un excès de carbylamine; le petit agitateur était alors brisé et introduit dans la cellule qui, recouverte de sa pellicule de collodion de poids connu, était à nouveau pesée; on connaissait ainsi le poids de la substance à brûler. Une deuxième pesée du tube à cyanure d'argent permettait de connaître le poids de cyanure employé et par suite le poids d'argentocyanure formé.

Un deuxième mode d'opérer est le suivant: étant donné un échantillon d'argentocyanure plus ou moins dissocié, on en pèse une certaine quantité qu'on additionne d'un poids connu de carbylamine et qu'on brûle; puis on fait un dosage d'argent dans une autre portion du même échantillon. Cette technique permet de n'opérer qu'en présence d'un léger excès de carbylamine; il en faut toutefois une quantité suffisante pour assurer la combustion complète du dérivé argentique.

Après la combustion on retrouve l'argent fondu sous forme de gouttelettes brillantes à peu près complètement dépourvues d'oxyde.

1. — *Argentocyanure de méthyle.*

$\text{Ag} - \text{N} = \text{C} = \text{C} = \text{N} - \text{CH}_3 = 175$. — Point de fusion = 75° - 76° .

Ag pour 100, trouvé : 61,70; calculé : 61,71.

	1.	2.
Poids de la substance	1 ^g ,9603	1 ^g ,5678
Poids de Ag Cy.....	1 ^g ,3377	0 ^g ,9302
D'où : composition } argentocyanure.	1 ^g ,7470	1 ^g ,2148
de la substance } carbylamine....	0 ^g ,2233	0 ^g ,3530
Cellule de verre	2 ^g ,0131	2 ^g ,1310
Coton-poudre	0 ^g ,0350	0 ^g ,0320
Eau ajoutée.....	15 cm ³	15 cm ³
Δ_t apparente	2°,410	1°,980
Correction	0°,040	0°,030
Δ_t corrigée.....	2°,450	2°,010
Σu	2962,4	2962,4

Chaleur dégagée brute	7257 ^{cal} , 880	5954 ^{cal} , 424
Combustion du fer	14 ^{cal} , 520	14 ^{cal} , 520
» du coton-poudre	97 ^{cal} , 370	89 ^{cal} , 024
» de la carbylamine	1743 ^{cal} , 303	2775 ^{cal} , 871
Formation de NO ³ H	10 ^{cal} , 112	15 ^{cal} , 020
Chaleur de combustion de l'argento- cyanure	4392 ^{cal} , 57	3059 ^{cal} , 989
Soit pour 1 ^g	2514 ^{cal} , 35	2518 ^{cal} , 92
» pour 1 ^{mol}	446 ^{Cal} , 0	440 ^{Cal} , 8

Moyennes des résultats :

Chaleur de combustion moléculaire	440 ^{Cal} , 4
» de formation moléculaire	— 54 ^{Cal} , 0
» dégagée par la réaction Ag NC + CH ³ NC	+ 7 ^{Cal} , 0

2. — Argentocyanure d'éthyle.

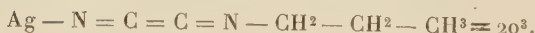
Ag — N = C = C = N — C²H⁵ = 189. Point de fusion = 96°-97°.

Ag pour 100, trouvé : 57, 15; calculé : 57, 14.

	1.	2.	3.
Poids de la substance	1 ^g , 1813	1 ^g , 1370	1 ^g , 1347
Poids de Ag Cy	0 ^g , 5274	0 ^g , 5409	0 ^g , 4810
D'où : composition { argentocyanure.	0 ^g , 7439	0 ^g , 7629	0 ^g , 6784
de la substance { carbylamine	0 ^g , 4374	0 ^g , 3741	0 ^g , 4563
Cellule de verre	1 ^g , 8696	2 ^g , 0740	1 ^g , 9470
Coton-poudre	0 ^g , 0304	0 ^g , 0328	0 ^g , 0412
Eau ajoutée	15 ^{cm} ³	15 ^{cm} ³	15 ^{cm} ³
Δ _t apparente	2°, 110	1°, 950	2°, 090
Correction	0°, 018	0°, 018	0°, 030
Δ _t corrigée	2°, 128	1°, 968	2°, 120
Σμ	2962, 4	2962, 4	2962, 4
Chaleur dégagée brute	6303 ^{cal} , 987	5830 ^{cal} , 003	6280 ^{cal} , 288
Combustion du fer	14 ^{cal} , 520	14 ^{cal} , 520	14 ^{cal} , 520
» du coton-poudre	83 ^{cal} , 573	91 ^{cal} , 249	114 ^{cal} , 618
» de la carbylamine	3826 ^{cal} , 375	3272 ^{cal} , 626	3991 ^{cal} , 712
Formation de NO ³ H	15 ^{cal} , 300	18 ^{cal} , 020	12 ^{cal} , 050
Chaleur de combustion de l'argento- cyanure	2363 ^{cal} , 219	2433 ^{cal} , 588	2147 ^{cal} , 388
Soit pour 1 ^g	3176 ^{cal} , 79	3189 ^{cal} , 92	3165 ^{cal} , 37
» pour 1 ^{mol}	600 ^{Cal} , 4	602 ^{Cal} , 9	598 ^{Cal} , 2

Moyennes des résultats :

Chaleur de combustion moléculaire.....	600 ^{Cal} , 5
» de formation moléculaire	— 50 ^{Cal} , 8
» dégagée par la réaction $\text{AgNC} + \text{C}^2\text{H}^5\text{NC}$.	+ 6 ^{Cal} , 9

3. — *Argentocyanure de propyle.*

Ag pour 100, trouvé : 53,22; calculé : 53,20.

	1.	2.
Poids de la substance	1 ^g , 5556	1 ^g , 1358
Poids de Ag Cy	0 ^g , 6558	0 ^g , 5368
D'où : composition { argentocyanure.	0 ^g , 9935	0 ^g , 8132
de la substance { carbylamine....	0 ^g , 5621	0 ^g , 3226
Cellule de verre	2 ^g , 3290	1 ^g , 8706
Coton-poudre	0 ^g , 0241	0 ^g , 0608
Eau ajoutée	15 ^{cm} ³	15 ^{cm} ³
Δ_t apparente	3°, 010	2°, 110
Correction	0°, 030	0°, 023
Δ_t corrigée	3°, 040	2°, 134
$\Sigma\mu$	2962, 4	2962, 4
Chaleur dégagée brute	9005 ^{cal} , 696	6321 ^{cal} , 761
Combustion du fer	14 ^{cal} , 520	14 ^{cal} , 520
» du coton-poudre	67 ^{cal} , 046	169 ^{cal} , 145
» de la carbylamine	5196 ^{cal} , 614	3074 ^{cal} , 887
Formation de NO^3H	15 ^{cal} , 813	16 ^{cal} , 320
Chaleur de combustion de l'argento-		
cyanure	3711 ^{cal} , 703	3046 ^{cal} , 889
Soit pour 1 ^g	3735 ^{cal} , 98	3746 ^{cal} , 78
» pour 1 ^{mol}	758 ^{Cal} , 4	760 ^{Cal} , 6

Moyennes des résultats :

Chaleur de combustion moléculaire.....	759 ^{Cal} , 5
» de formation moléculaire	— 46 ^{Cal} , 5
» dégagée par la réaction $\text{AgNC} + \text{C}^3\text{H}^7\text{NC}$.	+ 6 ^{Cal} , 7

4. — *Argentocyanure d'isobutyle.*

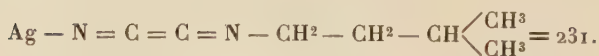


Ag pour 100, trouvé : 49,79; calculé : 49,77.

	1.	2.
Poids de la substance.....	1 ^g , 1219	1 ^g , 1154
Poids de Ag Cy	0 ^g , 4287	0 ^g , 4447
D'où : composition { argentocyanure..	0 ^g , 6942	0 ^g , 7201
de la substance { carbylamine.....	0 ^g , 4277	0 ^g , 3953
Cellule de verre.....	2 ^g , 0596	1 ^g , 9554
Coton-poudre.....	0 ^g , 0558	0 ^g , 0654
Eau ajoutée	15 ^{cm} ³	15 ^{cm} ³
Δ _t apparente	2°, 400	2°, 350
Correction	0°, 035	0°, 026
Δ _t corrigée	2°, 435	2°, 376
Σμ	2962,4	2962,4
Chaleur dégagée brute	7213 ^{cal} , 444	7038 ^{cal} , 662
Combustion du fer.....	14 ^{cal} , 520	14 ^{cal} , 520
» du coton-poudre	155 ^{cal} , 235	181 ^{cal} , 943
» de la carbylamine.....	4096 ^{cal} , 511	3786 ^{cal} , 183
Formation de NO ³ H	15 ^{cal} , 345	14 ^{cal} , 831
Chaleur de combustion de l'argento-		
cyanure	2931 ^{cal} , 833	3041 ^{cal} , 185
Soit, pour 1 ^g	4223 ^{cal} , 27	4223 ^{cal} , 28
» pour 1 ^{mol}	916 ^{Cal} , 4	916 ^{Cal} , 5

Moyennes des résultats :

Chaleur de combustion moléculaire.	916 ^{Cal} , 4
» de formation moléculaire..	— 40 ^{Cal} , 1
» dégagée par la réaction	
AgNC + C ⁴ H ⁹ NC.....	+ 5 ^{Cal} , 9

5. — *Argentocyanure d'isoamyle.*

Ag pour 100, trouvé : 46,78; calculé : 46,75.

	1.	2.
Poids de la substance	1 ^g ,3259	0 ^g ,8903
Poids de AgCy	0 ^g ,6467	0 ^g ,2775
D'où : composition { argentocyanure..	1 ^g ,1149	0 ^g ,4784
de la substance { carbylamine.....	0 ^g ,2110	0 ^g ,4119
Cellule de verre.....	1 ^g ,9987	1 ^g ,8944
Coton de verre	0 ^g ,0531	0 ^g ,0615
Eau ajoutée	15 ^{cm} ³	15 ^{cm} ³
Δ _t apparente.....	2°,460	2°,150
Correction.....	0°,040	0°,026
Δ _t corrigée	2°,500	2°,176
Σμ.....	2962,4	2962,4
Chaleur dégagée brute.....	7406 ^{cal} ,00	6446 ^{cal} ,182
Combustion du fer.....	14 ^{cal} ,520	14 ^{cal} ,520
» du coton-poudre.....	147 ^{cal} ,724	171 ^{cal} ,093
» de la carbylamine	2062 ^{cal} ,314	4025 ^{cal} ,911
Formation de NO ³ H.....	15 ^{cal} ,110	15 ^{cal} ,118
Chaleur de combustion de l'argen-		
cyanure.....	5166 ^{cal} ,332	2219 ^{cal} ,540
Soit, pour 1 ^g*	4633 ^{cal} ,89	4639 ^{cal} ,51
» pour 1 ^{mol}	1070 ^{Cal} ,4	1071 ^{Cal} ,6

Moyennes des résultats :

Chaleur de combustion moléculaire.	1071 ^{Cal} ,0
» de formation moléculaire..	— 31 ^{Cal} ,4
» dégagée par la réaction	
AgNC + CNC ⁵ H ¹¹	+ 4 ^{Cal} ,45

Le Tableau suivant résume les données thermochimiques précédentes ;

Argentocyanure de	Chaleur de combustion moléculaire.	Chaleur de formation	
		moléculaire.	en partant de AgNC + RNC.
	Cal	Cal	Cal
Méthyle	440,4	— 54	+ 7,0
Éthyle.....	600,5	— 50,8	+ 6,9
Propyle	759,5	— 46,5	+ 6,7
Isobutyle	916,4	— 40,1	+ 5,9
Isoamyle.....	1071,0	— 31,4	+ 4,45

L'examen des chiffres inscrits dans ce Tableau montre que tous ces composés sont fortement endothermiques, mais que leurs tendances explosives diminuent à mesure qu'on s'éloigne du terme en CH_3 .

Par contre, leur formation à partir du cyanure d'argent et des carbylamines est exothermique, mais d'autant moins qu'on s'élève davantage dans la série. Ce fait explique l'accroissement, dans le même sens, de leur tension de dissociation. Cette dissociation s'accompagne, nous l'avons vu, d'une isomérisation partielle ou totale de la carbylamine. Si d'ailleurs on tient compte de ce fait, que l'isomérisation des carbylamines dégage des quantités de chaleur croissantes à partir des premiers termes de la série, on s'explique aisément que la réaction du cyanure d'argent sur les iodures alcooliques donne, ainsi que nous l'avons constaté, une quantité croissante de nitrile à mesure que l'iodure est plus chargé en carbone.

Cuprocyanures alcooliques.

Je désigne sous ce nom des combinaisons de la forme $\text{Cu} - \text{N} = \text{C} = \text{C} = \text{N} - \text{R}$, qui diffèrent des argentocyanures précédemment décrits par substitution du cuivre à l'argent. Leur histoire est d'ailleurs calquée sur celle des combinaisons argentiques.

Le cyanure cuivreux se dissout facilement, avec dégagement de chaleur, dans les carbylamines, en donnant

finally une masse cristalline qu'on purifie par cristallisation dans l'alcool chaud et lavages à l'éther anhydre additionné de carbylamine, pour éviter la dissociation du composé.

Ce sont des corps bien cristallisés, incolores, dégagant de la carbylamine à la température ordinaire et facilement dissociables à chaud avec mise en liberté d'un mélange de nitrile et de carbylamine.

Ils ne se dissolvent bien que dans l'alcool, surtout à chaud.

On ne peut y doser le cuivre par simple calcination ; on sait, en effet, la stabilité du cyanure cuivreux, qui ne se décompose qu'au rouge vif et fort lentement. J'ai dosé le cuivre en chauffant le composé avec de l'acide sulfurique et chassant l'excès d'acide par calcination ; le résidu était repris par l'eau chlorhydrique et le cuivre dosé à l'état de sulfure.

Les propriétés générales de ces corps sont identiques à celles des argentocyanures et je leur attribue la même formule de constitution.

Le *cuprocyanure d'éthyle* se présente sous forme de gros prismes incolores, bien moins stable que l'argentocyanure correspondant et ne présentant pas de point de fusion fixe. Il a donné à l'analyse les chiffres suivants :

Cu pour 100, trouvé.....	43,79
» calculé	43,75

Le *cuprocyanure de propyle* est en tables rhombiques qui ont donné à l'analyse :

Cu pour 100, trouvé.....	39,95
» calculé	39,87

Le *cuprocyanure d'isobutyle* se présente sous forme de prismes rhombiques dont la teneur en cuivre est la suivante :

Cu pour 100, trouvé.....	36,70
» calculé	36,62

CONCLUSIONS.

On peut résumer comme il suit les faits qui viennent d'être exposés.

Les cyanures métalliques soumis à l'action des agents d'alcoylation donnent tous un mélange de nitrile et de carbylamine. Les quantités respectives de nitrile et de carbylamine dépendent de la nature du cyanure et de la température de la réaction. Pour un même cyanure, on obtient uniquement ou presque uniquement de la carbylamine à basse température et uniquement du nitrile à température élevée.

Les carbylamines naissantes tendent à former avec les cyanures des combinaisons doubles dont le type est l'argentocyanure alcoolique $\text{AgNC}=\text{CNR}$. Ces combinaisons, qui présentent une stabilité très variable suivant le métal qu'elles renferment, se scindent facilement, sous l'influence de la chaleur, en cyanure et un mélange de nitrile et de carbylamine dans lequel la proportion de nitrile est d'autant plus élevée que la dissociation s'est effectuée à plus haute température. D'ailleurs, les carbylamines libres se polymérisent sous l'action de la chaleur et le polymère se détruit à température plus élevée en donnant un mélange de nitrile et de carbylamine.

On peut expliquer ces faits en considérant les cyanures métalliques comme des isocyanures MNC . En fait, soit au point de vue chimique (Nef), soit au point de vue thermochimique, l'acide cyanhydrique doit être regardé comme répondant à la constitution HNC . En présence des agents d'alcoylation, ces isocyanures métalliques donnent naissance à des carbylamines aptes à se transformer en nitriles dans les conditions indiquées (dissociation de la combinaison organométallique formée). Les cyanures, non

plus que l'acide cyanhydrique, ne présenteraient donc de phénomènes de tautométrie.

Je ne doute pas que ces délicates questions de structure n'appellent de nouvelles recherches ; malheureusement, l'odeur extrêmement pénible et les propriétés éminemment toxiques des composés de cette famille en rendent à la longue le maniement dangereux.

Vu et approuvé :

Paris, le 19 février 1908,

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,

PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 19 février 1908,

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,

L. LIARD.



SECONDE THÈSE.

PROPOSITIONS DONNÉES PAR LA FACULTÉ.

Cryoscopie des cyanures, des nitriles et des carbyl-
amines.

Vu et approuvé :

Paris, le 19 février 1908,

LE DOYEN DE LA FACULTÉ DES SCIENCES,
PAUL APPELL.

Vu et permis d'imprimer :

Paris, le 19 février 1908,

LE VICE-RECTEUR DE L'ACADÉMIE DE PARIS,
L. LIARD.

PARIS. — IMPRIMERIE GAUTHIER-VILLARS.

41291 Quai des Grands-Augustins, 55.
